ROTATIONSBARRIERE UND FRAGMENTIERUNG VON METHYLENCYCLOPROPANEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Helmut Meier
aus Essen

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0045

ROTATIONSBARRIERE UND FRAGMENTIERUNG VON METHYLENCYCLOPROPANEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Helmut Meier
aus Essen

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1977 bis Februar 1981 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr - Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Professor Dr.W.R.Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

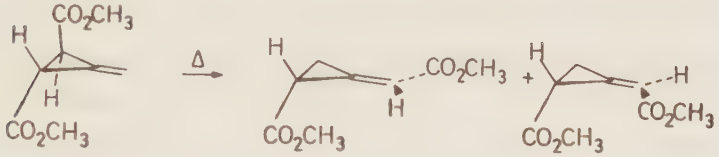
Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Synthese von endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo-[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan	4
3.	Synthese von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan	25
4.	Thermolysen	35
4.1.	Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]-decan	35
4.1.1.	Fragmentierung von 25	35
4.1.2.	Racemisierung von 25	37
4.1.3.	Rotationsbarrieren von C=C-Doppelbindungen	40
4.2.	Thermolyse von endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo-[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan	45
4.3.	Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]-dec-3-en	46
4.4.	Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]-dec-2-en	47
5.	Syntheseversuche von fixierten Methylennorcaradienen	50
6.	Thermolyse von 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen	59
7.	Diskussion	63
8.	Zusammenfassung	72
9.	Beschreibung der Versuche	73
10.	Literaturverzeichnis	141

1. Einleitung

Das Interesse an der Chemie des Methylencyclopropans geht auf die Beobachtung von ULLMAN zurück, der bei der Thermolyse des optisch aktiven Feistsäureesters 1 die optisch aktiven Umlagerungsprodukte 2 und 3 erhielt[1].

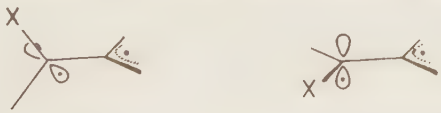


1 2 3

DOERING[2,3] konnte später zeigen, daß diese Reaktion unter Inversion des wandernden Kohlenstoffs erfolgt und daß bei der Reaktion ein orthogonales Diradikal vom Typ 5 durchlaufen wird.

4 5 6

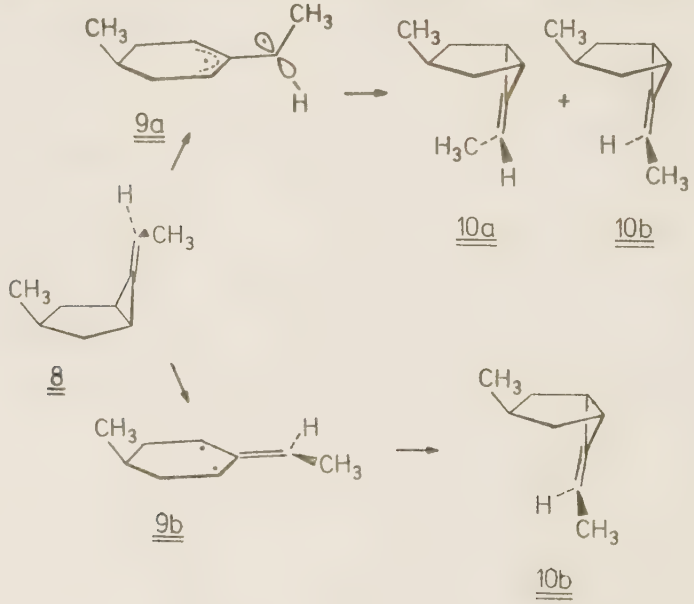
Das weitere Interesse an dieser Reaktion konzentrierte sich später auf die Frage nach dem Energieunterschied zwischen dem orthogonalen Diradikal 5 und seinem planaren Gegenstück 7 .



5 7

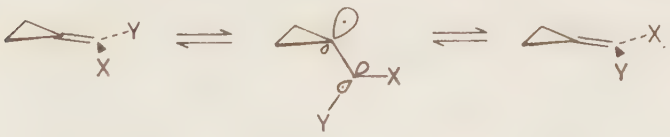
Quantenmechanische Rechnungen hatten hierfür Werte von 26[4], 52[5], 2,7[6] und 6,2[7] kcal/mol vorausgesagt und damit die beobachtete Stereospezifität der Feistester-Umlagerung erklärt.

Experimentelle Untersuchungen zu dieser Frage wurden von ROTH[8] sowie von GAJEWSKI[9] durchgeführt, die beide die Thermolyse von 6-Ethylidenbicyclo[3.1.0]hexanen verfolgt haben. In diesen Systemen wird durch die Molekülstruktur eine disrotative Ringöffnung und ein disrotativer Ringschluß des intermediären Diradikals erzwungen. Sollte nun dieses Diradikal eine orthogonale Geometrie bevorzugen, dann kann dies jetzt nur durch Rotation der ursprünglichen exo-Methylengruppe geschehen, was sich bei der Thermolyse von optisch aktivem Molekül 8 in einer Racemisierung des Umlagerungsproduktes 10 manifestieren sollte.



Beim Durchlaufen eines planaren Diradikals 9b würde nur das optisch aktive Produkt 10b zu erwarten sein.

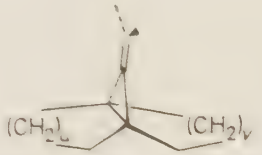
Tatsächlich wurde nur eine partielle Racemisierung während der Thermolyse beobachtet, die als Ausdruck eines Energieunterschiedes von 2 kcal/mol zwischen planarem 9b und orthogonalem Diradikal 9a gedeutet wurde. Diese Interpretation basiert auf der Annahme, daß eine Rotation der exo-Methylengruppe in 8 bzw. 10 kein mit der Umlagerung 8 ⟶ 10 konkurrierender Prozeß ist. A priori ist das nicht auszuschließen. Wenngleich die geometrische Isomerisierung einfacher Doppelbindungen auch eine sehr große Aktivierungsenergie besitzt[10] (ca. 60 kcal/mol), könnte der Dreiring eine wesentliche Absenkung dieser Energieschwelle bedingen. Es wäre naheliegend, daß im Übergangszustand dieser Reaktion substantielle Spannungsenergie wegen Umhybridisierung des Cyclopropankohlenstoffs frei wird und damit die Rotationsbarriere wesentlich erniedrigt wird[11].



Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung dieser Rotationsbarriere. Darüber hinaus sollen die zu [1,3]-sigmatropen Umlagerungen alternativen Reaktionswege von Methylencyclopropanen untersucht werden.

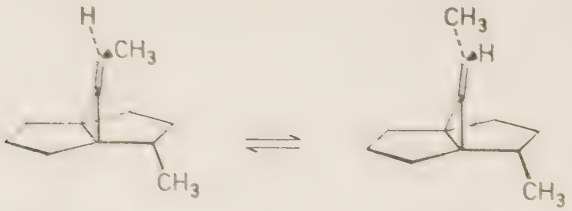
1. Synthese von endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo[3.3.1.$0^{1,5}$]-nonan (12)

Zu Systemen, in denen die [1,3]-sigmatrope Umlagerung von Methylencyclopropanen unterbunden ist, gehören die Alkylidenpropellane 11.



11

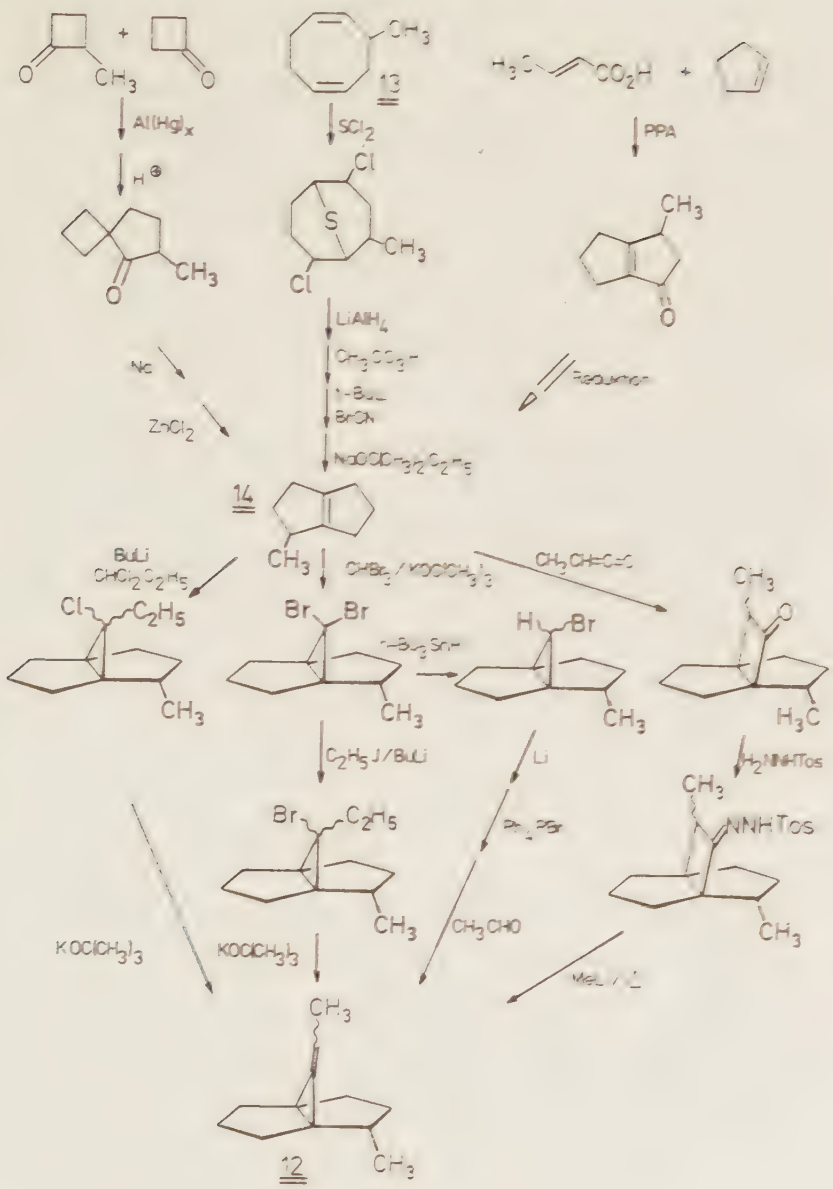
Für die geplante thermische Untersuchung sollte das Ethylidenpropellan 12 bestens geeignet sein. Die zu untersuchende Rotationsbarriere sollte sich hier aus der geometrischen Isomerisierung von 12 ergeben.



Z-12 E-12

Verbindung 12 ist sicher nicht fähig, weder die für Methylencyclopropane charakteristischen [1,3]-sigmatropen Verschiebungen noch die für gespannte Propellane zu erwartenden Polymerisationen einzugehen[4]. Einige naheliegende Synthesewege zur Darstellung von 12 sind in Schema 1 aufgezeigt. Darum ist er-

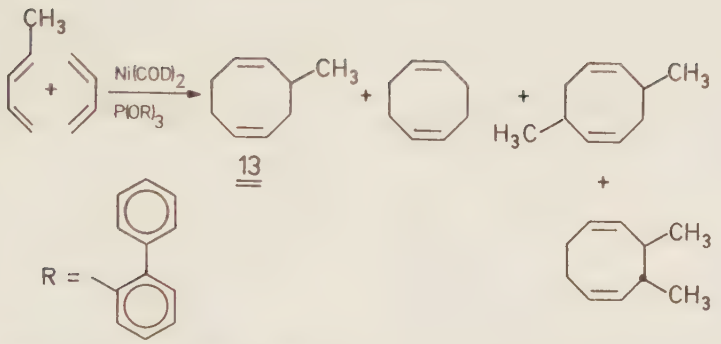
Scheme 1: Synthesis of [illegible]



sichtlich, daß dem 2-Methylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (14) eine Schlüsselposition auf dem Weg zum Zielmolekül zukommt. Bezüglich der Schwierigkeiten, die mit der Synthese fünfgliedriger Bicyclen allgemein verbunden sind, sei auf PAQUETTE[13] verwiesen. Da die von Cyclobutanon[14] sowie von Cyclopenten[15] ausgehenden Synthesen hinsichtlich Ausbeute und Stereochemie zu wünschen übrig lassen, fiel die Entscheidung auf das Startmolekül 13. Bereits COREY[16] gelang auf diesem Weg die Synthese des Grundkörpers aus Cycloocta-1,5-dien mit einer Gesamtausbeute von 60%.

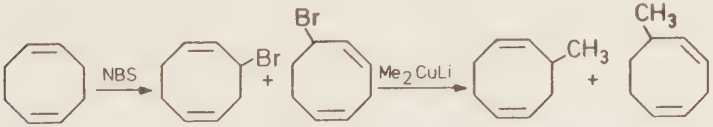
Eine attraktive Synthese für das als Ausgangsmaterial benötigte 3-Methylcycloocta-1,5-dien (13) bietet die Ni-katalysierte Oligomerisierung von acyclischen Olefinen. Mit dieser an vielen Beispielen erprobten Methode[17] gelingt z.B. die Dimerisation von 1,3-Pentadien zum trans-3,4-Dimethylcycloocta-1,5-dien in einer Ausbeute von 20%[18].

Bei der analogen Codimerisation von Butadien und Piperylen entstand zwar das gewünschte 3-Methylcycloocta-1,5-dien (13) als Hauptprodukt (51%), jedoch nur, wenn der Umsatz zwischen 5 - 10% lag. Diese Methode ist damit für die präparative Erzeugung von 13 ungeeignet.



13

Wesentlich günstiger erweist sich die Alkylierung von Cycloocta-1,5-dien. Nach MOON[19] wird Cycloocta-1,5-dien mit N-Bromsuccinimid bromiert, wobei in 57% Ausbeute ein 45 : 55 Gemisch der Bromide 15 und 16 entsteht, das ohne weitere Reinigung mit Kupferdimethyl-Lithium umgesetzt wird. In 87% Ausbeute erhält man hierbei ein 67 : 33 Gemisch der Isomeren 13 und 17, die sich destillativ an einer Spaltrohrkolonne trennen lassen. Die Identifizierung von 13 als das gesuchte 3-Methylcycloocta-1,5-dien erfolgt durch Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften mit dem aus der Mischoligomerisation erhaltenen Produkt.



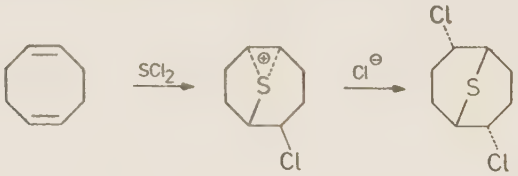
15 16 13 17

Im Hinblick auf die benötigten Mengen an 13 wird die Alkylierung des Bromidgemisches (15 und 16) später mit Methylmagnesiumbromid vorgenommen. Hierbei werden in einer Gesamtausbeute

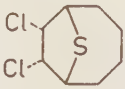
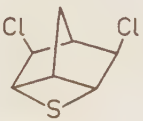
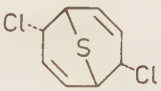
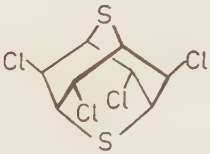
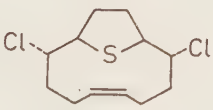
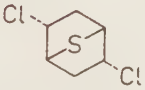
von 98% die Isomeren 13 und 17 im Verhältnis von 65 : 35 erhalten.

15 16 13 17

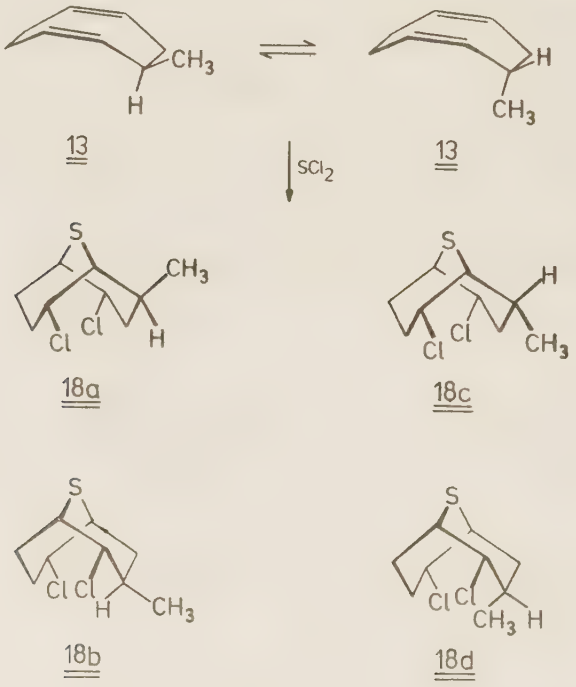
Die Addition von Schwefeldichlorid an Diene ist eine sehr glatt verlaufende Reaktion (Tab.1). Wie die Untersuchungen an Cycloocta-1,5-dien gezeigt haben, addiert sich das Sulfenylchlorid trans an eine Doppelbindung unter Bildung eines epi-Sulfonium-Ions, das dann mit dem Chlorid-Anion zum thermodynamisch stabileren Heterocyclus abreagiert[21,25].



Tab. 1: Addition von SCl_2 an Olefine

Edukt	Produkt	Lit.
		20,21,22
		20
		23
		24
		24
		24
		24
		21

Die analoge Reaktion von 3-Methylcycloocta-1,5-dien (13) mit Schwefeldichlorid in Methylenchlorid bei -50°C liefert ein Produktgemisch, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum aufgrund der Methylgruppen-Resonanzen die Bildung von drei der vier möglichen Addukte anzeigt.



Die Kristallisation des Gemisches aus Pentan oder Ether ergibt farblose Kristalle einer Substanz, deren ^{1}H-NMR-Spektrum auf ein einheitliches Stereoisomer schließen läßt.

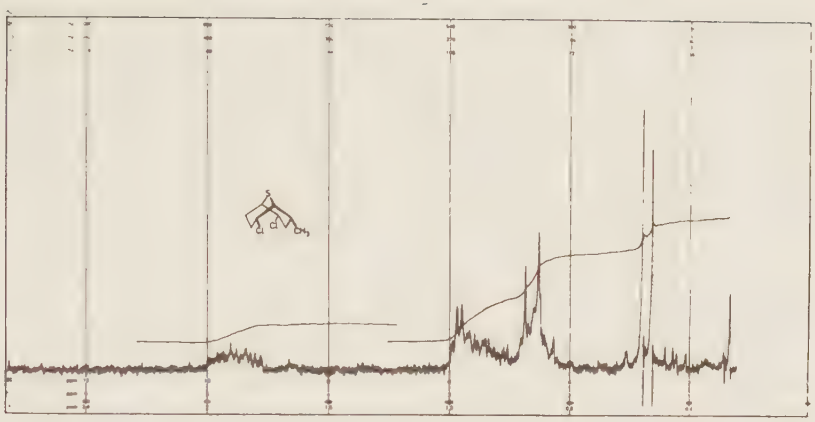
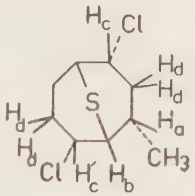


Abb.1: ^{1}H-NMR-Spektrum von 18c (CDCl$_3$, TMS, 90 MHz)

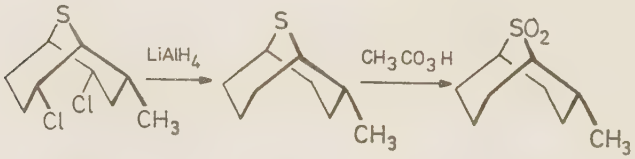
Entkopplungsexperimente sprechen diesem Stereoisomer die Struktur 18c zu. Durch Einstrahlen bei 247 Hz (δ = 2,74 ppm) im 90 MHz-Spektrum gibt sich das der Methylgruppe benachbarte tertiäre Proton H_a zu erkennen, denn diese Frequenz verursacht ein Kollabieren des Dubletts der Methylgruppe zu einem Singulett bei 121 Hz (δ = 1,34 ppm).



Die nicht genügend spezifische Einstrahlung in H_a sättigt auch die Protonen H_b und H_d ab, so daß für H_c' und H_c nur zwei breite Singuletts bei δ = 4,76 ppm und 4,58 ppm resultieren. Anderer-

seits erhält man bei Sättigung von H_c' und H_c bei 4,67 ppm keine Änderung der Aufspaltung des Protons H_a, wohl aber fällt H_b bei δ = 2,91 ppm zu einem gestörten Triplett mit J = 3 Hz zusammen; ebenso verengt sich das Multiplett der Methylenprotonen bei δ = 2,32 ppm. Schließlich zeigt die Absättigung von H_b ein Triplett für H_c' und H_c mit J = 9 Hz. Weitere Details der Struktur von 18c sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Die Reduktion des Dichlorids 18c mit Lithiumaluminiumhydrid liefert erwartungsgemäß in 97% Ausbeute das endo-2-Methyl-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan (19), das bei Behandeln mit Peressigsäure in 96,5% Ausbeute in das kristalline Sulfon 20 überführt wird.



18c 19 20

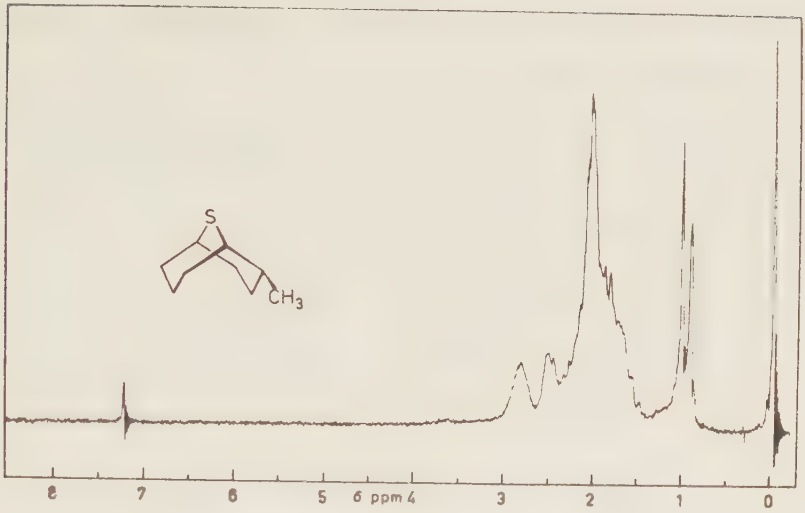


Abb.2: ^{1}H-NMR-Spektrum von 19 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

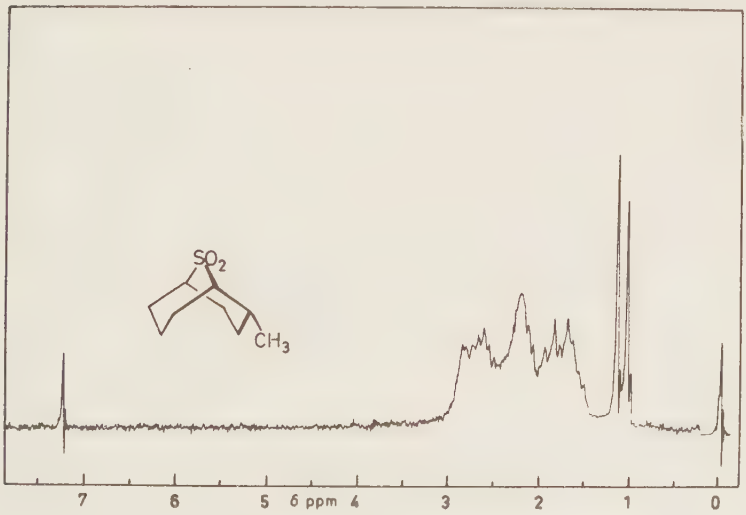
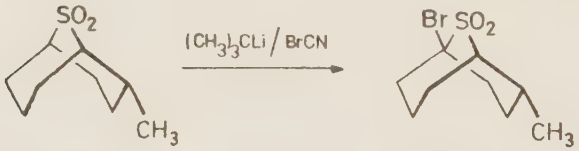


Abb.3: ^{1}H-NMR-Spektrum von 20 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Zusätzliche spektrale Eigenschaften (s. exper. Teil) bestätigen die Strukturen von 19 und 20.

Durch Umsetzen des Sulfons 20 mit tert-Butyllithium gefolgt von Bromcyan wird ein Produktgemisch erhalten, aus dem in 60% Ausbeute das α-Bromsulfon 21 auskristallisiert.



20 21

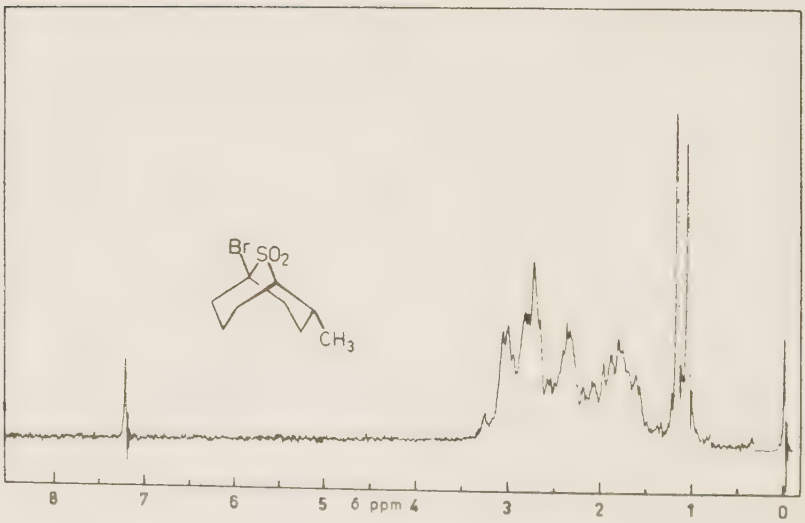
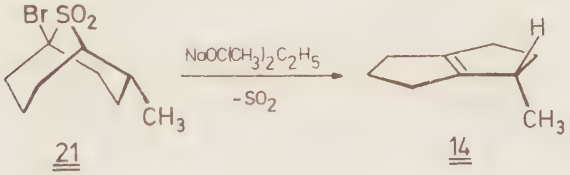


Abb. 4: ^{1}H-NMR-Spektrum von 21 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Da die Methylgruppe dieselbe chemische Verschiebung in 20 und 21 zeigt (δ = 1,10 ppm), muß die Bromierung in 20 offensichtlich am C(5)-Brückenkopf erfolgt sein. Weitere spektrale Eigenschaften des α-Bromsulfons stehen mit der Struktur 21 in Einklang (s.exper.Teil).

Bei 70°C in Gegenwart von Natrium-tert-amylat in Tetraglyme gelingt es, das α-Bromsulfon 21 in 80% Ausbeute in das 2-Methylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (14) zu überführen. Damit ist 14 in 45% Gesamtausbeute aus Dichlorid 18c zugänglich.



21 14

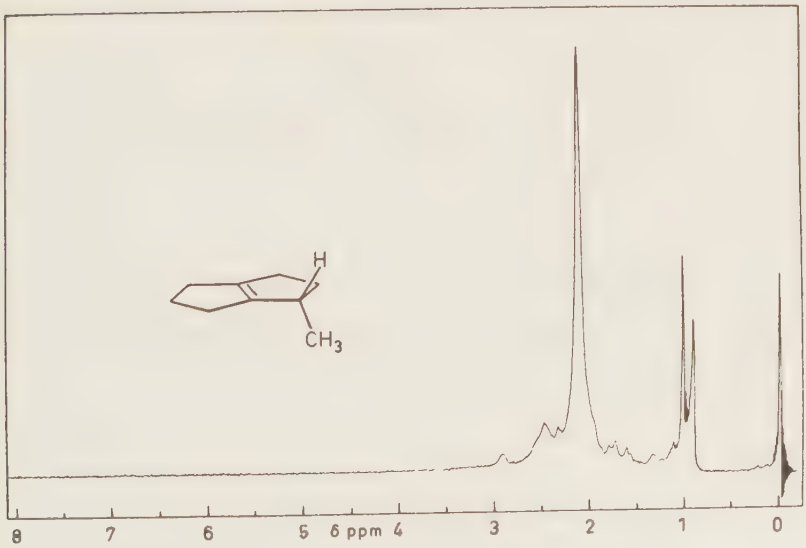
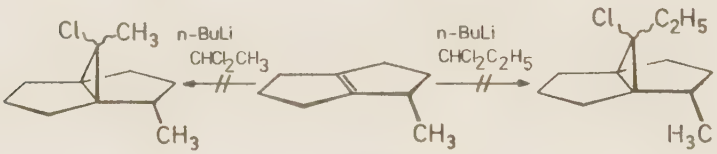


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von 14 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Die Ringprotonen des Olefins 14 geben im ^{1}H-NMR-Spektrum Anlaß zu dem für Verbindungen dieser Art charakteristischen Singulett bei δ = 2,12 ppm[16]. Sowohl das Massenspektrum als auch das IR-Spektrum stimmen mit Struktur 14 überein (s.exper.Teil).

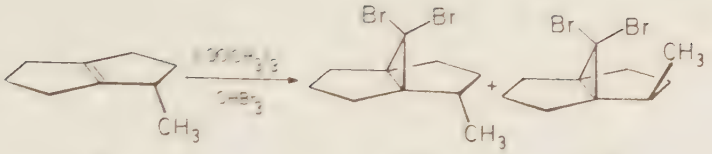
Der Umsatz von 14 mit 1,1-Dichlorpropan und n-Butyllithium bei -40°C führt nach Aufarbeitung zu unverändertem Ausgangsmaterial, obwohl das 1,1-Dichlorpropan nur noch in Spuren nachzuweisen ist. Ebenfalls nur Ausgangsmaterial wird in der analogen Reaktion mit 1,1-Dichlorethan isoliert.



14

Wie Tab. 2 zeigt, ist dieses Ergebnis keineswegs überraschend. Die BINGER-Methode verläuft augenscheinlich mit cyclischen Olefinen wenig befriedigend[26].

Sehr glatt dagegen erfolgt die Umsetzung von 14 mit Bromoform und Kalium-tert-butylat[27]. Hierbei wird ein Gemisch aus zwei Produkten im Verhältnis 1 : 4 erhalten, dessen Hauptkomponente zu analytischen Zwecken abgetrennt werden kann.



14 22a 22b

4 : 1

Tab. 2: [illegible]

Olefin	Addukt %
	0
	29
	0
	73
	61
	69
	78
	55

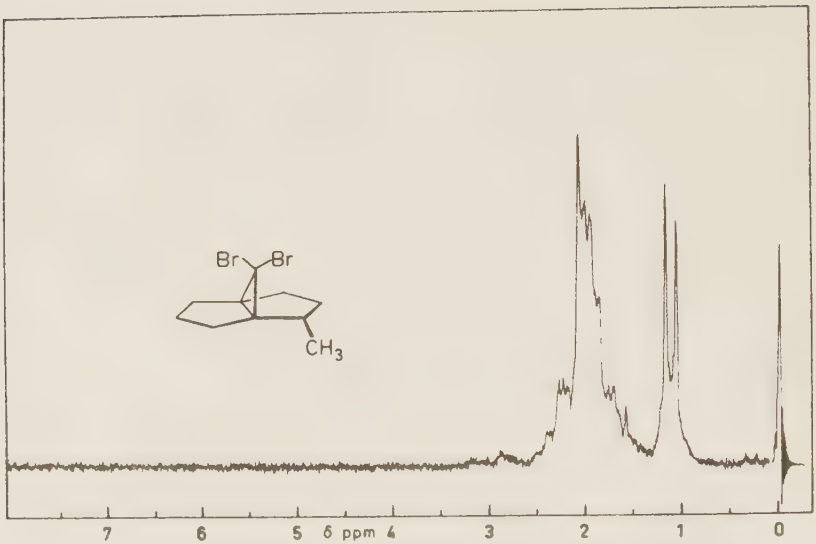
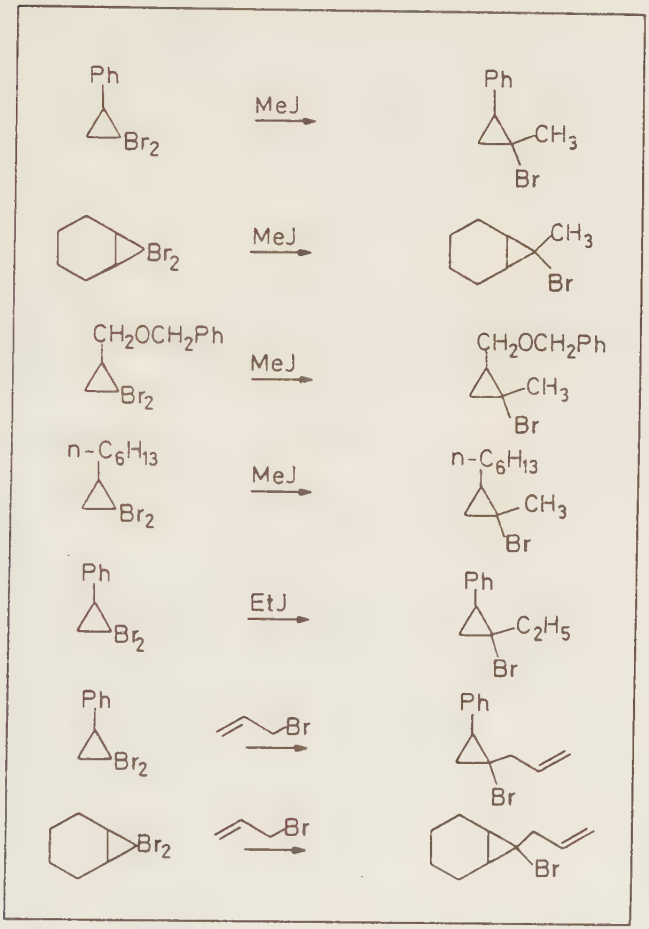


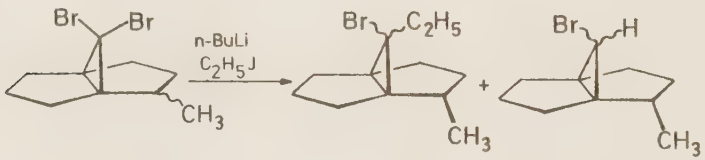
Abb. 6: ^{1}H-NMR-Spektrum von 22a (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Das Massenspektrum von 22a zeigt ein typisches Dihalogen-Triplett als Molekülion mit m/e = 296, 294, 292 in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, das eine C-Br-Valenz bei ν = 700 cm^{-1} aufweist. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches aus 22a und 22b ist neben dem Dublett der Methylgruppe von 22a bei δ = 1,10 ppm noch ein zweites Dublett bei δ = 1,33 ppm zu erkennen. Aufgrund der Resonanzen der Methylgruppen wird dem Isomeren 22a die endo-Methylstruktur und 22b die exo-Methylstruktur zugeschrieben.

Tab. 2: Substitution von Brom durch Alkyl- [illegible] n-Butyllithium und Alkylhalogeniden.



Die Dibromide sollten in Analogie zu den in Tab. 3 aufgeführten Beispielen alkyliert werden, die HIYAMA[28] beschrieben hat. Vorversuche mit dem Dibromidgemisch 22a, 22b bestätigen, daß auch bei diesen sterisch belasteten Systemen eine Kopplung mit Ethyliodid möglich ist. Der Umsatz der Dibromide 22a und 22b mit n-Butyllithium und Ethyliodid in Tetrahydrofuran bei -95°C führt zu einem Gemisch aus Ethylbromiden 23 und Monobromiden 24 im Verhältnis 45 : 55.



22a+22b syn,anti-23 syn,anti-24

45 : 55

Von den vier gaschromatographisch zu beobachtenden Produkten werden die beiden Hauptprodukte abgetrennt, die aber aufgrund ihrer ^{1}H-NMR-Spektren selbst noch syn/anti-Gemische darstellen. Da sowohl syn/anti-23 als auch syn/anti-24 die Hauptprodukte der Alkylierung sind, wird ihnen die endo-Methylstruktur zugesprochen, die auch das Hauptprodukt des Ausgangsmaterials (22a) besitzt.

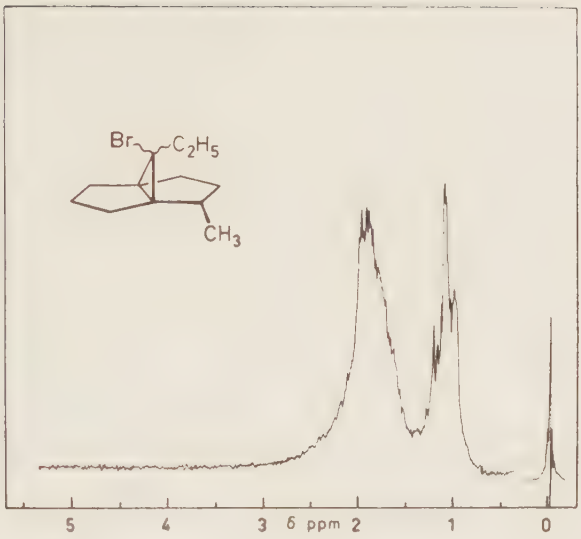


Abb. 7: ^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-23 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-23 ist wenig informativ, weil die einmal zu einem Triplett und einmal zu einem Dublett aufgespaltenen Methylgruppen das komplexe Multiplett von δ = 0,8 - 1,4 ppm bilden. Das Massenspektrum zeigt das für eine Bromverbindung als Dublett erscheinende Molekülion bei m/e = 244, 242 sowie den Verlust von Brom (M^+-Br: m/e = 163).

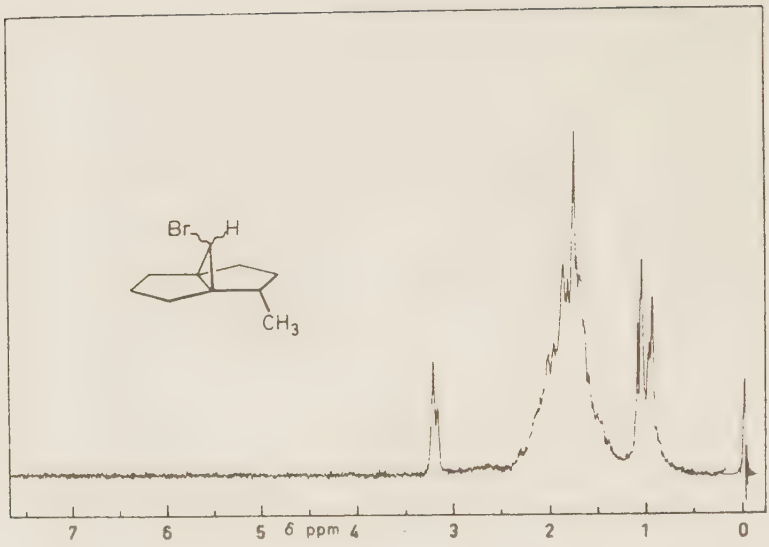


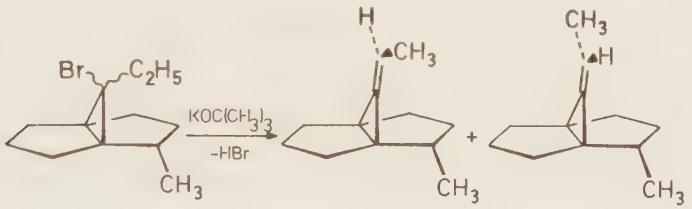
Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-24 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Die syn/anti-Isomeren zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches die Cyclopropyl-Protonen bei δ = 3,18 ppm und δ = 3,23 ppm als Singuletts im Verhältnis 1 : 2. Auch hier erkennt man aus dem IR-Spektrum (schwache Bande bei ν = 730 cm^{-1}) und dem Massenspektrum (M^+: m/e = 216, 214) die spektralen Eigenschaften eines Bromids. Damit können den Verbindungen 23 und 24 die obigen Strukturen zugewiesen werden.

Das Auftreten des Monobromids 24 ist bei diesen Reaktionen nicht ungewöhnlich. Auch HIYAMA beobachtete bei seinen Alkylierungen von Dibromcyclopropanen Reduktionsprodukte analog zu 24, die er durch Jodwasserstoff-Eliminierung der Alkyliodide durch das intermediäre Brom-Lithiumcyclopropan erklärte[28]. Im Gegen-

satz zur Reaktion 22 ⟶ 23 + 24 gelang es ihm durch Zusatz von Kupfer(I)iodid und Hexamethylphosphorsäuretriamid als Co-Solvent, die Reduktionsprodukte vollständig zu unterdrücken.

Durch Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid wird das Ethylbromid syn/anti-23 glatt in die gewünschte Substanz 12 überführt.



syn,anti-23 Z-12 E-12

Die analytische Trennung von 12 (Z/E) stellt sich als ungemein schwierig heraus. Lediglich auf einer Squalan-Glaskapillarsäule beobachtet man eine leichte Antrennung, aus der ebenfalls, wie aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum, ein 1 : 1 Verhältnis von Z-12 zu E-12 abgeschätzt werden kann. Eine präparative Trennung ist nicht erreicht worden.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennt man bei δ = 5,70 ppm ein Quartett, dessen Signale leicht aufgespalten sind, ebenso wie das Dublett der Ring-Methylgruppe bei δ = 0,93 ppm. Die mit dem olefinischen Proton koppelnde allylische Methylgruppe absorbiert bei δ = 1,70 ppm und wird von dem Multiplett der übrigen Protonen bei δ = 1,3 - 2,3 ppm überlagert.

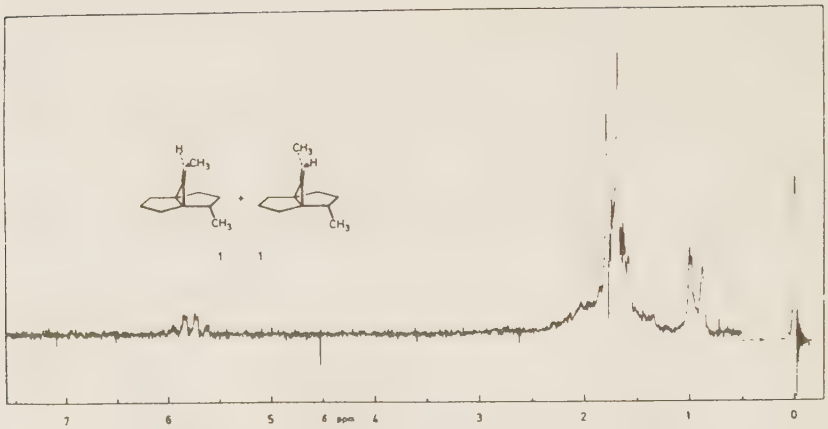
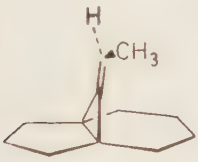


Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von Z/E-12 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

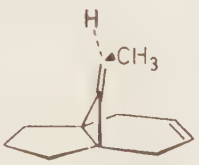
Das IR-Spektrum weist die für Methylencyclopropane charakteristische Frequenz bei ν = 1770 cm^{-1} auf[29] und das Massenspektrum zeigt das korrekte Molekülion bei M^+: m/e = 162. Diese Datem sind überzeugend im Einklang mit den Ethylidenpropellanen 12. Die Messung der Rotationsbarriere kann an 12 wegen der präparativen Trennprobleme nicht durchgeführt werden.

3. Synthese von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25)

Weitere zur Untersuchung der Rotationsbarriere geeignete Moleküle sind das 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25) oder auch das dehydrierte Produkt 26.



25

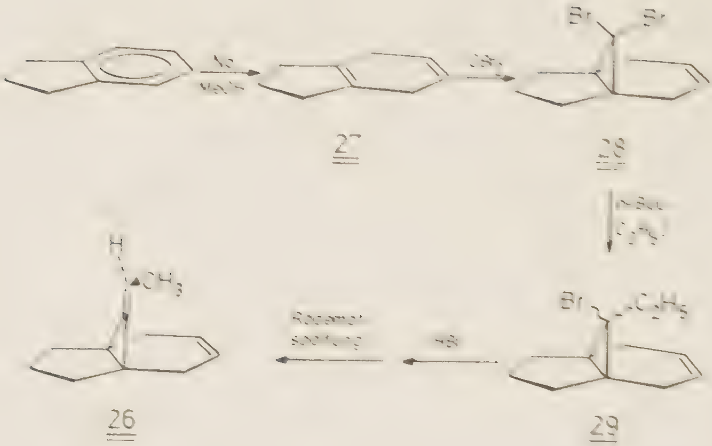


26

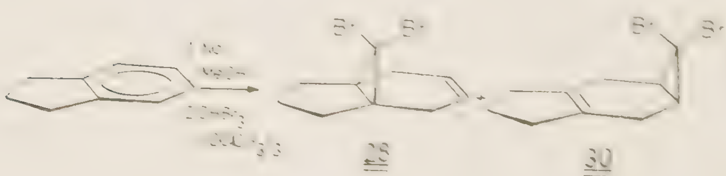
Beide Moleküle sind chiral und sollten durch geeignete Methoden in jeweils ihre Enantiomere gespalten werden können. Wie Molekülmodelle zeigen, sollte auch in diesen Systemen die Ausbildung eines Trimethylenmethan-Diradikals nicht möglich sein.

Die Synthese beginnt zweckmäßig mit dem durch BIRCH-Reduktion von Indan[30] leicht zugänglichen 4,7-Dihydroindan (27). Der Umsatz von 27 mit Bromoform und Kalium-tert-butylat zum Dibromid 28 wurde bereits von VOGEL im Kilogrammaßstab ausgeführt[31]. Das Endmolekül 26 sollte dann auf dem gleichen Weg erreichbar sein, der schon in der vorangegangenen Synthese eingeschlagen worden ist (Schema 2).

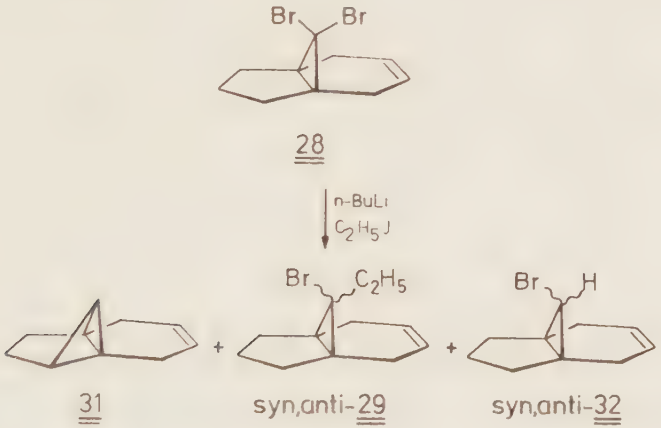
<u>Schema [illegible]:</u> [illegible] 26



BIRCH-Reduktion von Indan und anschließende Dibromcarben-Addition liefert ein Gemisch der Dibromide 28 und 30 im Verhältnis [illegible], aus der das Hauptprodukt 28 durch Umkristallisieren in [illegible]% Gesamtausbeute in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur [illegible].



Die Umsetzung von 28 mit n-Butyllithium und Ethylicdid führt zu fünf Produkten.



Das Hauptprodukt 31 (35,9%) stimmt in seinen spektroskopischen Eigenschaften mit einer Verbindung überein, die PAQUETTE unlängst durch Umsatz von 28 mit Methyllithium erhielt, und der er die Struktur 31 zugesprochen hat[32].

Daneben wird in einer Ausbeute von 6,7% ein Gemisch aus dem syn- und anti-Bromid 32 erhalten, das bereits von WARNER beschrieben wurde[33].

In einer Ausbeute von 38,2% entstehen zwei weitere Produkte, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als ein

syn/anti-Gemisch der gesuchten Alkylierungsprodukte 29 identifiziert werden.

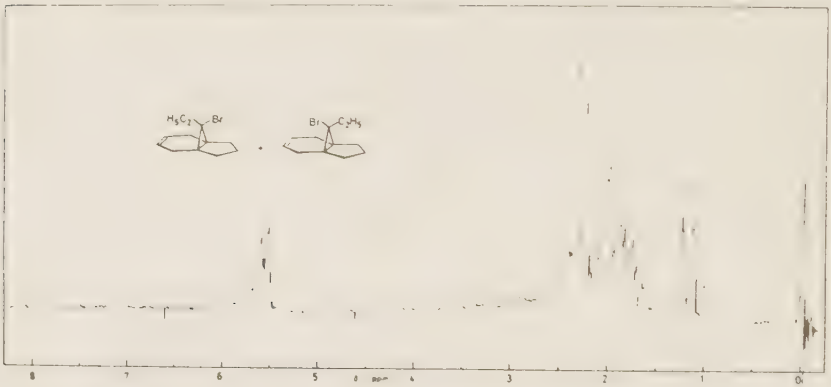
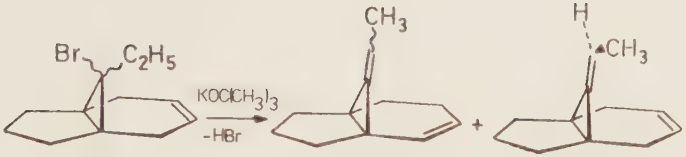


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-29 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches 29 zeigt bei δ = 1,18 ppm die Summe der benachbarten Methylenprotonen zu Triplett aufgespaltenen Methylgruppen. Die Allylwasserstoffe erscheinen bei δ = 2,23 ppm und δ = 2,32 ppm und die olefinischen Protonen als zwei Singuletts bei δ = 5,52 ppm und δ = 5,58 ppm. Das Massenspektrum weist den dublettierten M^+-Peak bei m/e = 242, 240 auf. Das IR-Spektrum steht ebenfalls im Einklang mit den Strukturen 29.

Die Umsetzung des Bromids 29 mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid führt zu einem 75 : 25 Gemisch aus zwei Produkten, denen aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften die Struktu-



29 33 26

75 : 25

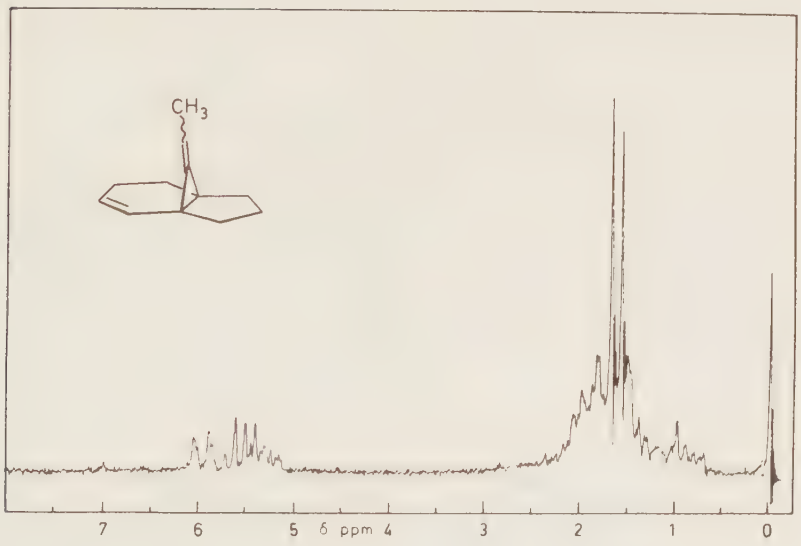


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von 33 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

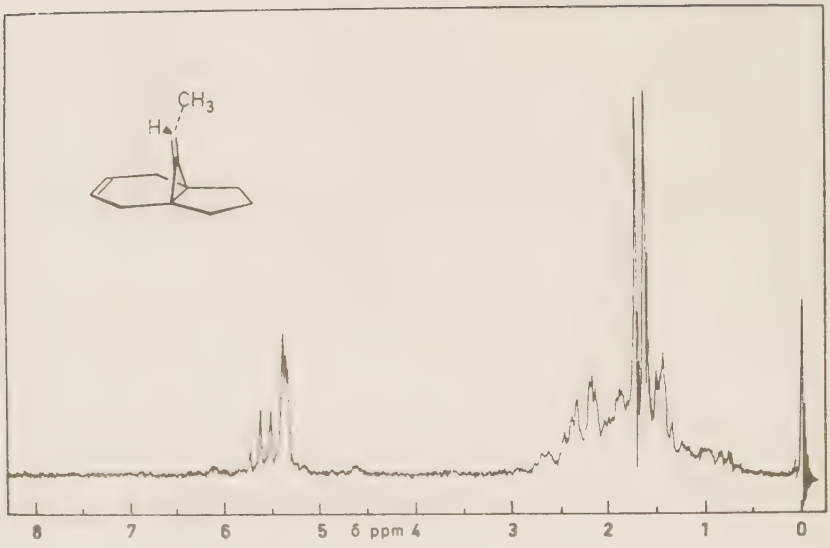


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum von 26 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

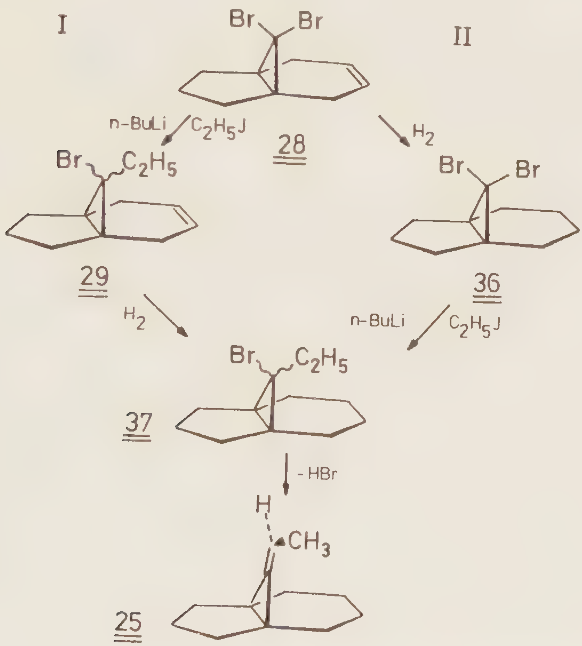
Wie durch Blindversuche geprüft, ist 33 ein Folgeprodukt der primär gebildeten Verbindung 26. Eine ganz analoge basische Isomerisierung beobachtet man auch bei der Substanz 34, die unter gleichen Reaktionsbedingungen in 35 übergeht[34].

26 33

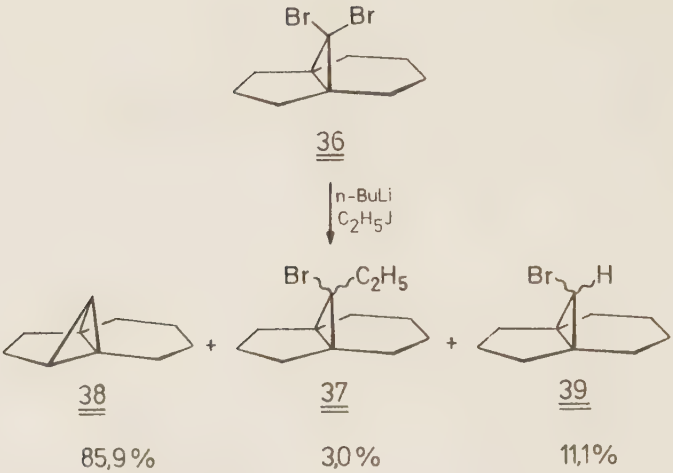
34 35

Da die störende Umlagerung von 2[illegible] nach 2[illegible] unter [illegible] Reak-tionsbedingungen zu unterdrücken war, wurde jetzt die Synthese der entsprechenden gesättigten Verbindung 25 angestrebt.

Schema 3: Syntheseplan von 25

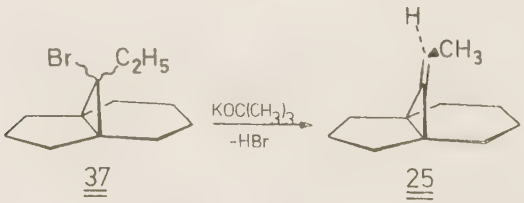


Von den in Schema 3 angegebenen beiden Synthesemöglichkeiten erweist sich nur die erste als präparativ brauchbar. Die Alkylierung des hydrierten Dibromids 36 führt fast ausschließlich zum Tetracyclus 38, den bereits MOORE[35)] aus Dibromid 36 und Methyllithium synthetisiert hatte. Das gewünschte Ethylbromid 37 entsteht nur in 3% Ausbeute.



Die Hydrierung von 29 gelingt nur mit Pt/Aktivkohle. Mit Pd/Aktivkohle findet selbst bei 40 - 50°C weder in Cyclohexan noch in Essigester eine Wasserstoffaufnahme statt.

Die Bromwasserstoff-Eliminierung von 37 erweist sich als schwierig. Erst 12stündige Einwirkung von Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid bei 50°C führt zum gewünschten 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25). Die Struktur ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften.



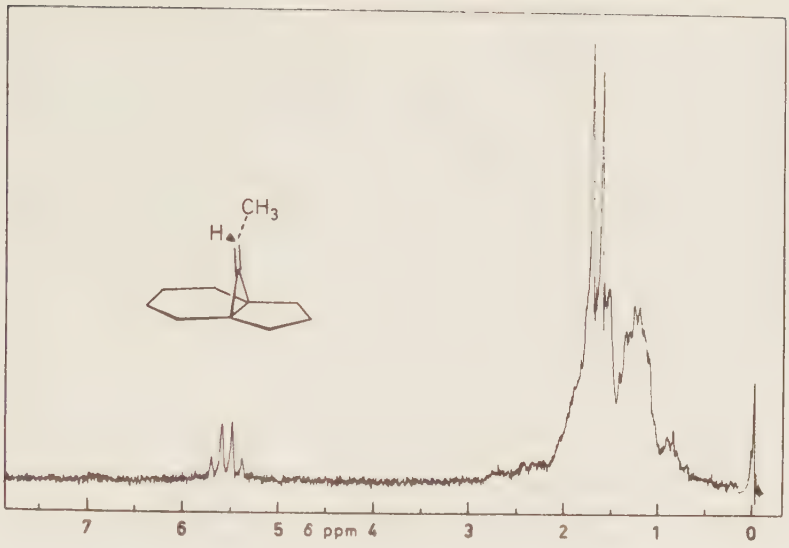
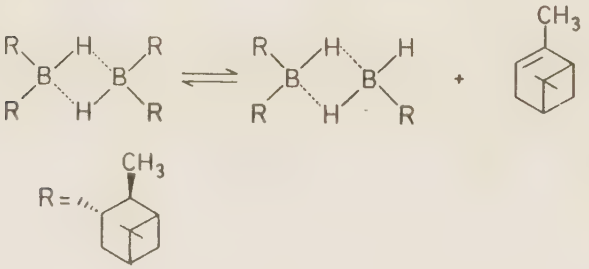


Abb. 13: ^{1}H-NMR-Spektrum von 25 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind besonders das Dublett der allylischen Methylprotonen bei δ = 1,67 ppm (J = 7 Hz) sowie das entsprechende Quartett des Vinylprotons bei δ = 5,55 ppm signifikant. Das IR-Spektrum zeigt die typischen Frequenzen eines Methylencyclopropansystems bei ν = 1770 und 815 cm^{-1}. Im Massenspektrum ist der M^+-Peak bei m/e = 162 zu erkennen.

Die optische Aktivierung von 25 wird nach der von H.C.BROWN beschriebenen Methode vorgenommen[36]. In Anlehnung an die Erfahrungen für die Aktivierung des 6-Ethyliden-3-methylbicyclo-[3.1.0]hexans[8] wird die Umsetzung von 25 mit dem optisch aktiven Tetrapinanyldiboran zuerst in Tetrahydrofuran durchgeführt. Die Ergebnisse sind jedoch unbefriedigend. Es wird hierbei nur

ein Drehwert von $[\alpha]_{365}^{25}$: +1,2° erreicht. Sehr viel besser läuft die Reaktion in Diglyme. Hierin können Drehwerte von $[\alpha]_{365}^{25}$: +15,32° erreicht werden. Die unterschiedlichen Aktivierungsergebnisse haben möglicherweise ihre Ursache in der leichteren Dissoziation[36] des Tetrapinanyldiborans in Tetrahydrofuran in (-)-α-Pinen und ein Tripinanyldiboran, welches nicht mehr so gut zwischen den Enantiomeren des Olefins zu differenzieren vermag.

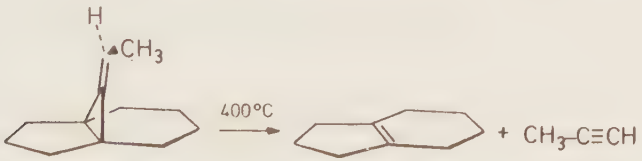


In Diglyme unterbleibt diese Dissoziation, und das Tetrapinanyldiboran entfaltet seine volle optische Induktion.

4. Thermolysen

4.1. Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25)

Das 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25) erweist sich bei der Thermolyse als überraschend stabil. Selbst nach 19stündigem Erhitzen auf 300°C kann keine Racemisierung des optisch aktiven Materials beobachtet werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt eine langsame Zersetzung des Substrates ein, bei der zwei neue Produkte gebildet werden. Das schwer flüchtige Produkt erweist sich aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften und des direkten Vergleichs mit authentischem Material[37] als 4,5,6,7-Tetrahydroindan (40). Die zweite Substanz wird aufgrund ihres Tetrabromderivates[38] als Propin (41) identifiziert.



25 40 41

4.1.1. Fragmentierung von 25

Die Kinetik des Zerfalls von 25 wird unter Gasphasenbedingungen im statischen System[39] in einem konditionierten 20l-Pyrexkolben mit Vakuumeinlaßsystem ausgeführt und über einen Temperaturbereich von 380 - 420°C verfolgt. Dabei zeigt es sich, daß

der Zerfall von 25, der bei allen untersuchten Temperaturen bis mindestens 70% Umsatz verfolgt wird, einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 aufgelistet.

Tab. 4: Geschwindigkeitskonstanten der Fragmentierung von 25

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]
380,07	0,321
390,00	1,85
400,12	3,64
410,07	7,74
420,23	14,1

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch die ARRHENIUS-Gleichung beschreiben (s. Abb. 14):

$$k = 1{,}9 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left[-\left(63{,}8 \pm 1{,}4\right)\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}/RT\right]\ s^{-1}$$

Nach der "Theorie des Übergangszustandes"[40] erhält man hieraus für eine mittlere Meßtemperatur von 400°C die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H_T^{\ddagger} = E_a - RT \qquad (1)$$

mit $\Delta H^{\ddagger}_{400°C} = 62{,}5$ kcal/mol

sowie nach $\Delta S_T^{\ddagger} = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{e \cdot k \cdot T}$ (2)

die Aktivierungsentropie

$$\Delta S^{\ddagger}_{400°C} = 12{,}4 \text{ cal/mol} \cdot K$$

und $\Delta G_T^{\ddagger} = \Delta H_T^{\ddagger} - T\Delta S_T^{\ddagger}$ (3)

die Aktivierungs-Gibbs-Energie

$$\Delta G^{\ddagger}_{400^{\circ}C} = 54{,}2 \text{ kcal/mol}$$

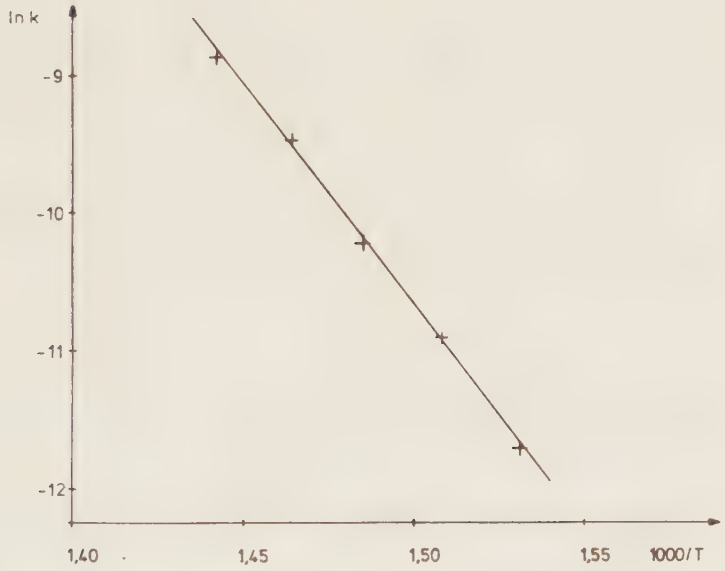
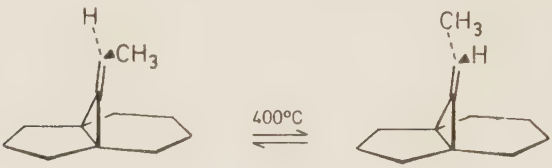


Abb. 14: ARRHENIUS-Diagramm der Fragmentierung von 25

4.1.2. Racemisierung von 25

Die Geschwindigkeit der Racemisierung von 25 wird unter den gleichen Bedingungen ermittelt, unter denen zuvor die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt worden ist. Hierzu werden jeweils Proben von 50 - 150 µl an optisch aktivem Material thermolysiert und nach gaschromatographischer Abtrennung des verbleibenden Substrates der Drehwert gemessen. Die Abnahme der ab Tab.22,S.129 (s. exper. Teil) aufgelisteten Drehwerte gehorcht einem Ge-

schwindigkeitsgesetz erster Ordnung.



(+)-25 (-)-25

In Tab. 5 sind die mit Gleichung (4) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung von 25 zusammengestellt.

$$\ln[\alpha]_t = \ln[\alpha]_{t=0} - 2\,k \cdot t \qquad (4)$$

Tab. 5: Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung von optisch aktivem 25

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]
380,07	0,638
390,00	1,182
400,23	2,17
410,07	4,03
420,05	7,27

Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten läßt sich wiederum befriedigend durch eine ARRHENIUS-Gleichung ausdrücken (s. Abb. 15):

$$k = 1{,}4 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left[-(54{,}8 \pm 0{,}5)\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}/RT\right]\ s^{-1}$$

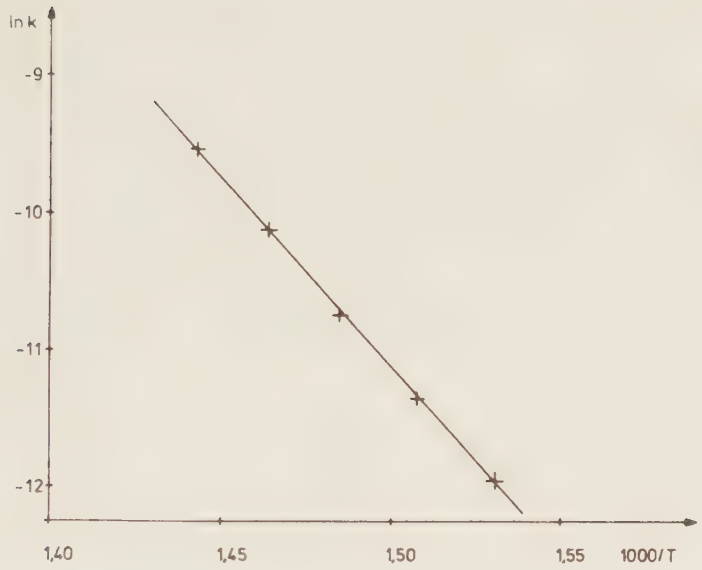


Abb. 15: ARRHENIUS-Diagramm der Racemisierung von optisch aktivem 25

Hieraus ergeben sich nach den Gleichungen (1), (2) und (3) die Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^{\ddagger}_{400^{\circ}C} = 53{,}5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{400^{\circ}C} = -2{,}1 \text{ cal/mol} \cdot K$$

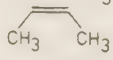
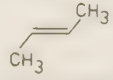
$$\Delta G^{\ddagger}_{400^{\circ}C} = 54{,}8 \text{ kcal/mol}$$

4.1.5. Rotationsbarrieren von C=C-Doppelbindungen

Die Rotation von olefinischen Doppelbindungen ist früher über Triplett-Zustände gedeutet worden[41]. Eine Stütze fand diese Interpretation in den ungewöhnlich kleinen A-Faktoren, die diese Reaktionen zu besitzen schienen. Nachdem diese experimentellen Befunde später jedoch korrigiert werden mußten, wurde auch die Hypothese des intermediären Triplett-Zustandes verworfen. Heute wird die Rotation um die olefinische Doppelbindung als eine konzertierte Reaktion angesehen mit einem Übergangszustand, der um 90° um die Doppelbindung verdrillt ist und einem Diradikal in seinem Singulett-Zustand entspricht[42].

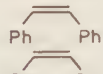
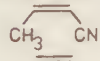
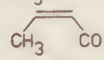
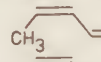
Die zur Erreichung des Übergangszustandes benötigte Aktivierungsenthalpie ist dann ein unmittelbares Maß für die π-Bindungsenergie der Doppelbindung.

Tab. 6: Rotationsbarrieren von C=C-Doppelbindungen

Olefin	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]	lg A	Lit.
	65,5	13	43
	60,8	13,1	—
	64,2	14	45
	63,2	14	46

Als Konsequenz dieser Interpretation ergibt sich, daß Substituenten, die Radikale im Übergangszustand zu stabilisieren vermögen, die Aktivierungsenergie absenken sollten. Beispiele, die diese Forderung belegen, sind in Tab. 7 aufgelistet.

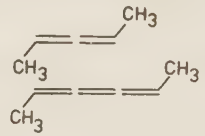
Tab. 7: Substituenteneinfluß auf Rotationsbarrieren von Doppelbindungen

Olefin	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]	Lit.
	43,5	47,48
	40,4	48
	-8,4	48
	55,0	48
	51,6	49
	42,2	50
	40,6	50

Im gleichen Sinn werden auch die niedrigen Rotationsbarrieren von Kumulenen gedeutet. Auch hier ist im Übergangszustand eine Resonanzstabilisierung der Radikale möglich, durch die die Bindungsenthalpien des Übergangszustandes gesenkt werden (s.Tab.8)

Eine grundsätzlich andere Art der Stabilisierung des Übergangszustandes einer orthogonalen Doppelbindung erwartet man für das Methylencyclopropan. Die Spannungsenergie des Dreirings erhöht sich mit jedem sp^2-hybridisierten Kohlenstoff um ca. 13 kcal/mol wie aus Tab. 9 hervorgeht.

Tab. 8: Rotationsbarrieren von Kumulenen

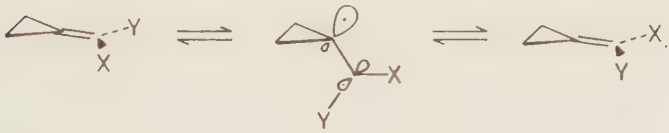
Kumulen	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]	Lit.
	45,1	51
	31,0	52
	26,0	53
	19,1	54

Tab. 9: Spannungsenergien einiger Dreiringverbindungen[11]

Dreiring	Spannung [kcal/mol]	Differenz
	27,5	
	41,0	13,5
	53,0	12,0

Im Hinblick auf den nur geringen Energieunterschied zwischen planaren und nicht planaren Radikalen[55] würde man daher erwarten, daß es im Übergangszustand der Rotation eines Methylencyclopropans durch Umhybridisierung zu einer Stabilisierung

kommt, die in der Größenordnung von 13 kcal/mol liegt. Neben diesem "Spannungseffekt" könnte eine weitere Stabilisierung durch die Wechselwirkung des Radikals am exo-Methylenkohlenstoff mit dem Cyclopropanring erfolgen, analog zu der Stabilisierung, die bei Allenen beobachtet wird[51,56].



Zur Interpretation der in dieser Arbeit ermittelten Rotationsbarriere ist es erforderlich erst einmal den Wert für eine "normale", dreifach substituierte Doppelbindung zu kennen. Der einzige aus der Literatur abgeleitete Wert für ein solches System entstammt Untersuchungen von MARTIN[57] an 3-Methyl-2-penten. Die für dieses Molekül abgeleitete Rotationsbarriere von $E_a \approx 62$ kcal/mol ist jedoch mit Skepsis zu betrachten, da es MARTIN nicht gelang, eine konkurrierende Katalyse durch freie Radikale zu unterdrücken. Eine katalysefreie cis-trans-Isomerisierung wird dagegen durch Stoßrohrexperimente[58] ermöglicht. Allerdings sind keine geeigneten, dreifach alkylierten Olefine untersucht worden.

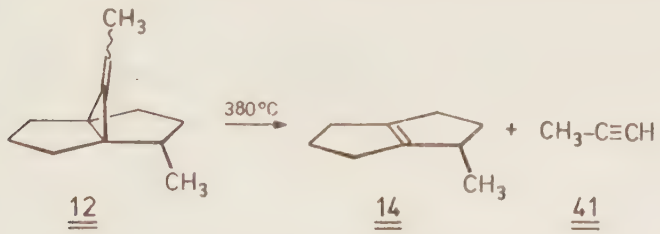
Wir sind damit auf eine Abschätzung der Rotationsbarriere angewiesen. Ausgehend von dem Unterschied zwischen Ethylen[48] und Buten-2[48] von $E_a = 2$ kcal/mol würde man unter Annahme eines additiven Radikalstabilisierungsbeitrages pro Alkylgruppe zu einem Wert von $E_a \approx 61$ kcal/mol kommen.

Diesem Wert steht die gemessene Barriere von E_a = 54,8 kcal/mol gegenüber. Augenscheinlich ist also die Vorstellung vom Gewinn an Ringspannung im Übergangszustand der Reaktion falsch. Ein unmittelbarer Grund für das Versagen unseres ansonsten recht erfolgreichen Modells[59] zur Abschätzung von Rotationsbarrieren ist nicht ohne weiteres einsichtig.

Ein besseres Verständnis für die unerwartete Rotationsbarriere verdanken wir STAEMMLER[60], der unlängst eine sehr gründliche quantenmechanische Analyse der Rotationsbarriere des Methylencyclopropans vorgelegt hat. Diese Rechnungen deuten an, daß die Ringspannung, die ein trigonaler Kohlenstoff in einem Dreiring hervorruft, unterschiedlich ist, je nachdem ob ein einfach oder doppelt besetztes Orbital an diesem Kohlenstoff vorliegt. Für das Cyclopropylradikal sowie für den orthogonalen Übergangszustand der Methylencyclopropan-Rotation wird diese sterische Spannung mit nur 5 - 6 kcal/mol angegeben. Als zweites, bemerkenswertes Ergebnis zeigen diese Rechnungen, daß die Abwinkelung im Übergangszustand der Rotation von Methylencyclopropan nur auf Kosten der "dynamischen Spinpolarisation" möglich ist, was zur Folge hat, daß ein nicht linearer Übergangszustand nur mit einem Energiegewinn von 1 - 2 kcal/mol verbunden ist. Die Rotationsbarriere von Methylencyclopropan wurde von STAEMMLER zu 59 $\pm$ 4 kcal/mol berechnet, ein Wert, der unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen das experimentelle Ergebnis reproduziert.

4.2. Thermolyse von endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo-[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan (12)

Wie die Thermolyse von 25 gezeigt hat, wird neben der Racemisierung auch eine Fragmentierung des Moleküls in 4,5,6,7-Tetrahydroindan (40) und Propin (41) beobachtet. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob auch die Thermolyse von 12 einen ähnlichen Zerfall aufzeigt. Die Thermolyse erfolgt in derselben in 4.1. beschriebenen Apparatur. 20 µl einer 1%igen Lösung in Hexan werden bei 380°C thermolysiert. Durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material wird auch hier der Zerfall in 2-Methylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (14) und Propin sichergestellt, wobei Propin nur über die Retentionszeit identifiziert wird. Andere Produkte werden nicht beobachtet.



12 14 41

Tab. 10: Zeitlicher Verlauf des Zerfalls von 12 bei 380°C

t [s]	12 [%]	14 [%]
40320	92,3	7,7
176460	81,3	18,7
194400	76,0	24,0
242820	56,9	43,1

Aufgrund der in Tab. 10 angegebenen Werte ergibt sich für 380°C eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 1{,}7 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$, die der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten von 25 ($k = 8{,}2 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$) sehr nahe kommt.

4.3. Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en(26)

Die Thermolyse wird in derselben Weise wie die von 12 durchgeführt und ergibt als Hauptprodukt Indan, das gaschromatographisch auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität identifiziert wurde. Eine weitere, leicht flüchtige Verbindung, von der angenommen wurde, daß es sich um Propin handelt, ist nicht weiter charakterisiert worden.

26 41

Tab. 11: Zeitlicher Verlauf des Zerfalls von 26

T [°C]	t [Tage]	26 [%]	Indan [%]	Nebenprodukt [%]
325	3	96,3	1,7	2,0
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,9

Außerdem werden auch wechselnde Mengen an Nebenprodukten (2-5%) beobachtet, die aber nicht näher untersucht werden.

Das primär zu erwartende Abspaltungsprodukt 27 (4,7-Dihydroindan) wird unter den Bedingungen der Thermolyse nicht gefunden. Das erscheint verständlich, da die Thermolyse von 27 bei 380°C unter Gasphasenbedingungen praktisch nur Indan liefert[61].

27

4.4. Thermolyse von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-2-en(33)

Abweichend von den bisher beschriebenen Reaktionen erfolgt der Zerfall von 33 bereits bei Temperaturen um 200°C. Hierbei entsteht ein komplexes Reaktionsgemisch von mindestens 9 Produkten. Bicyclo[4.3.0]nona-1,3-dien (42)befindet sich dabei nicht unter den Reaktionsprodukten, wie durch gaschromatographische Analyse mit authentischem Material gezeigt werden konnte.

33 42

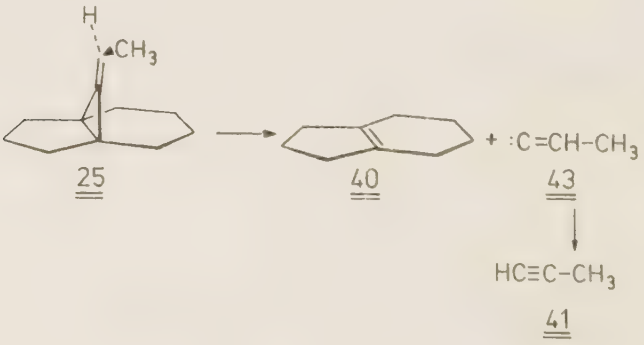
Tab. 12: Zeitlicher Verlauf des Zerfalls von 22 bei 206°C

τ [s]	22 [%]	Σ Produkte*) [%]
2+60	91,6	8,4
10140	7,2	92,8
18000	0,3	99,7

*) mindestens 9 Produkte

Wie durch Blindversuche sichergestellt wurde, ist 42 unter den Reaktionsbedingungen der Thermolyse von 33 beständig.

Es ist naheliegend den unterschiedlichen Verlauf der Thermolyse von 12, 25, 26 einerseits und 22 andererseits als Ausdruck unterschiedlicher Zerfallsmechanismen zu interpetieren. Dabei deutet der einheitliche Reaktionsverlauf bei 12, 25 und 26 auf eine synchrone Fragmentierung der Methylencyclopropaneinheit in ein Olefin und ein Ethylidencarben (43), das dann durch Wasserstoffverschiebung (Insertion in die C-H-Bindung) in das Propin übergeht[62].

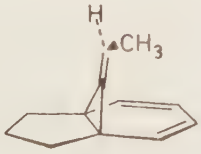


25 40 43 41

Diese Fragmentierung ist, wie die Reaktionsbedingungen zeigen, ein Prozeß, der eine hohe Aktivierungsenergie verlangt. In 33 wird dieser Prozeß nun unterlaufen von der unter milderen Bedingungen ablaufenden Spaltung der allylständigen Cyclopropanbindung. Es kommt zur Bildung des Diradikals 44, dem augenscheinlich dann eine Reihe von Wegen zu seiner Stabilisierung zur Verfügung stehen.

33 44

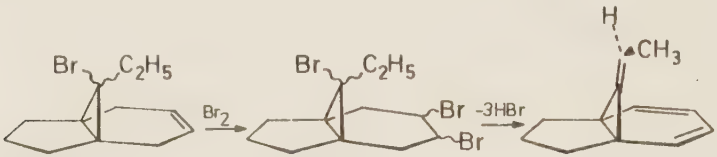
Wenn in der Tat die obige Interpretation zutrifft, daß es sich bei der Thermolyse von 12, 25 und 26 um retro-Carben-Additionen handelt, dann sollte der Prozeß unter sehr viel milderen Bedingungen ablaufen, wenn bei der Abspaltung ein aromatisches System entsteht. Unter diesem Aspekt war es von Interesse, die Thermolyse des Norcaradienderivates 45 zu untersuchen.



45

5. Syntheseversuche von fixierten Methylennorcaradienen

Ausgehend von 29 sollte das 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]-deca-2,4-dien (45) in Analogie zu den Norcaradiensynthesen von VOGEL durch Bromierung und Bromwasserstoff-Eliminierung zugänglich sein[31].



29 46 45

Die Addition von Brom an 29 in Methylenchlorid bei -60°C liefert in 90% Ausbeute ein Produkt, dem aufgrund seines ^{1}H-NMR-Spektrums die Struktur des Tribromides 46 zugesprochen wird.

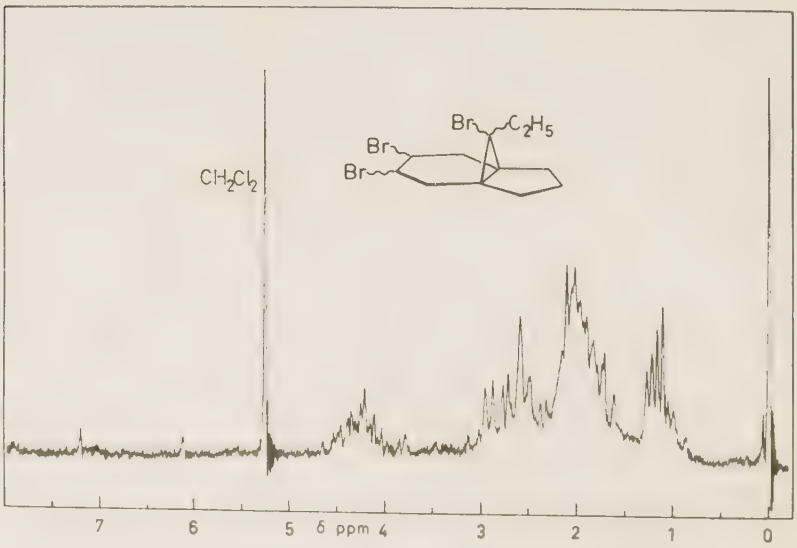
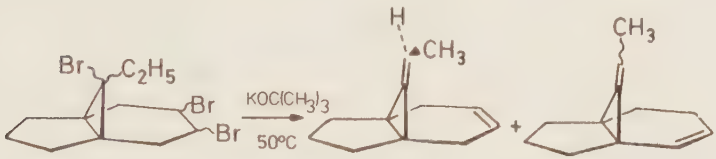


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von 46 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

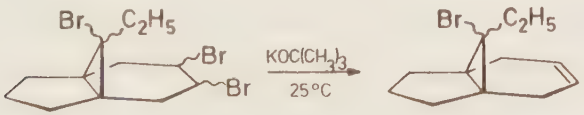
Insbesondere die Lage der CH-Br-Methinprotonen bei δ = 4,2 ppm als Multiplett ist für Verbindungen dieser Art typisch[63].

Der Umsatz von 46 mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid bei 50°C/15 Std. führt zu einem Gemisch der Methylencyclopropane 26 und 33, die durch Vergleich der Spektren mit authentischem Material identifiziert werden.



46 26 33

Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, dann erhält man als Hauptprodukt 29.



46 29

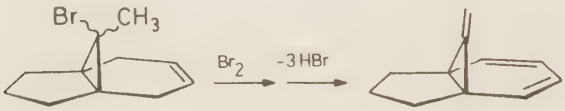
Die Ergebnisse deuten an, daß offensichtlich sterische Effekte eine Eliminierung in 46 zu 45 verhindern. Versuche, 46 mit Kaliumhydroxid oder Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) zu eliminieren, führten zu überhaupt keiner Reaktion.

Versuche, über eine Bromwasserstoff-Eliminierung von 47 zum Ziel zu gelangen, scheiterten, da die Bromierung von 29 mit

N-Bromsuccinimid nur unverändertes Ausgangsmaterial liefert.

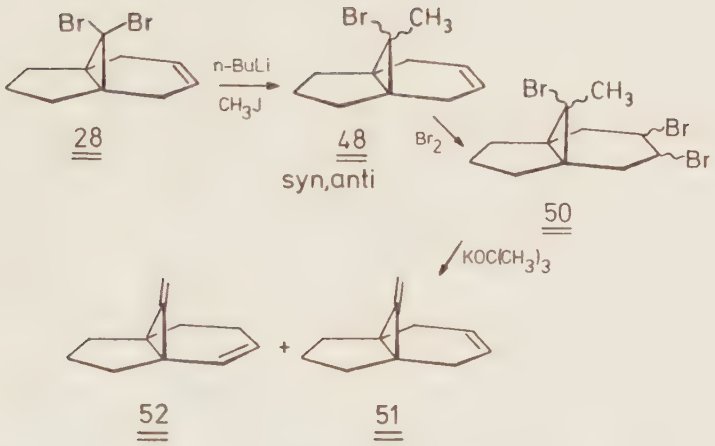
29 47

In der Hoffnung, daß die sterische Behinderung in 48 weniger gravierend ist, wurden die Synthesen von 49 unternommen.



48 49

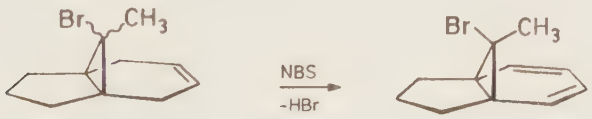
Reaktion von 28 mit n-Butyllithium und Methyliodid führt in 85% Ausbeute zu einem syn/anti-Gemisch 48, dessen spektroskopische Daten in Einklang mit der Struktur 48 stehen (s. exper. Teil). Behandlung von 48 mit Brom in Methylenchlorid ergibt in 90% Ausbeute das Tribromid 50, dessen Struktur aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften (s. exper. Teil) gesichert ist. Die Eliminierung von 50 mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid ergab ein Gemisch der Olefine 51 und 52 im Verhältnis 1 : 10. 51 und 52 erweisen sich identisch mit aus der Eliminierung von 48 gewonnenem Produkt (s. exper. Teil).



28 48 syn,anti 50 52 51

Das Verhalten von 50 und 46 gegenüber Kalium-tert-butylat ist damit gleich, so daß offensichtlich zuerst eine Bromabspaltung eintritt und anschließend die Bromwasserstoff-Eliminierung zum Methylencyclopropan erfolgt.

Der Ersatz einer Ethyl- gegen eine Methylgruppe hat aber einen deutlichen Effekt auf die NBS-Bromierung. Unter Bromwasserstoff-Eliminierung bildet sich jetzt in 47% Ausbeute ein Produkt, dem aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums und des Massenspektrums die Struktur 53 zukommt.



48 53

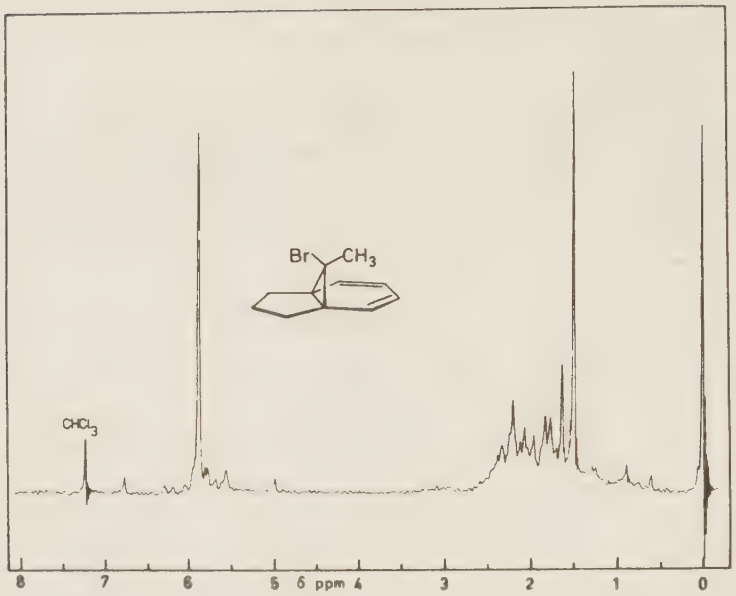
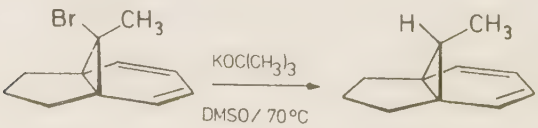


Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum von 53 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Das Singulett der Methylgruppe erscheint bei δ = 1,5 ppm, und 53 dürfte damit die syn-Konfiguration besitzen. In 48 und analogen Verbindungen erscheint das Signal bei deutlich tieferer Feldstärke (δ = 1,77 ppm)[64]. Einen ähnlichen Reaktionsverlauf bei NBS-Bromierungen hat MUELLER beobachtet[65].

Die Umsetzung von 53 mit Kalium-tert-butylat ergibt in 72% Ausbeute das Dien 54. Die Struktur ergibt sich auch hier aufgrund der spektralen Daten.



53 54

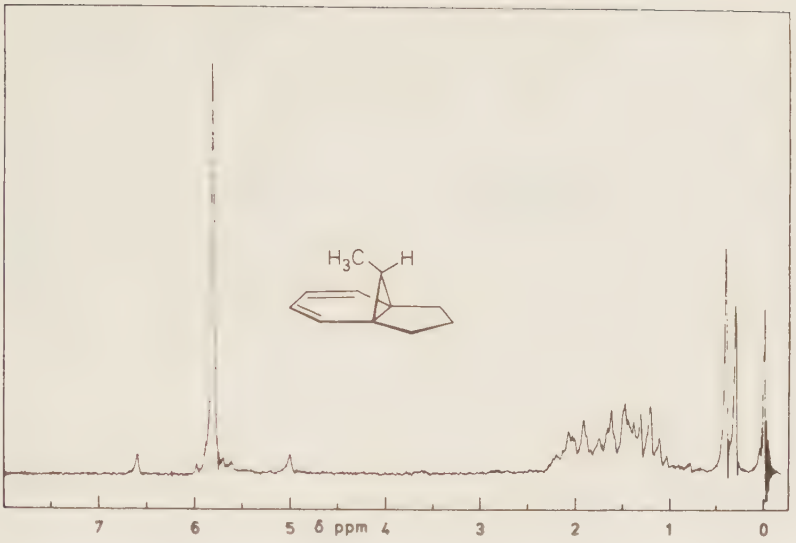
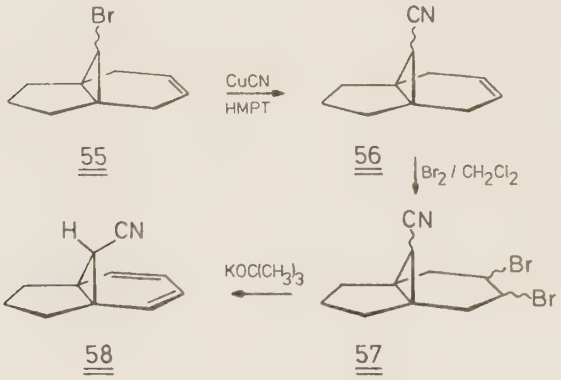


Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum von 54 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

Besonders instruktiv ist die Hochfeldverschiebung der durch das benachbarte Proton zum Dublett aufgespaltenen Methylgruppe bei δ = 0,4 ppm. Die Dienprotonen erscheinen bei δ = 5,80 ppm wiederum als Singulett. IR- und Massenspektrum unterstützen die Strukturzuordnung. Eine Erklärung dieser ungewöhnlichen Reduktion könnte man in der Möglichkeit von 53 sehen, unter solvolytischen Bedingungen ein Tropyliumion auszubilden, welches sich durch Hydridübertragung zu 54 stabilisiert. Dies würde verständlich machen, daß bei den Bromiden 23, 29, 37 und 48 eine analoge Reaktion nicht beobachtet wird. Bei der Umsetzung von 53 mit Kalium-tert-butylat werden als Nebenprodukte im Gaschromatographen 11 Substanzen registriert, von denen Indan mit 62% das dominierende Produkt ist. Auch der Ersatz von Kalium-tert-butylat durch andere Basen führte nicht zu der gewünschten Eli-

minierung (s. exper. Teil). Die Ergebnisse legen nahe, daß das Bromid 53 kein geeigneter Vorläufer für 49 ist.

Es wurde deswegen versucht, das Methylencyclopropan 49 in Analogie zu der Synthese des 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen darzustellen[66]. Dazu wurde das Monobromid 55 mit Kupfer(I)cyanid in Hexamethylphosphortriamid in 75% Ausbeute zum Nitril 56 umgesetzt, das sich in fast quantitativer Ausbeute ins Dibromid 57 überführen ließ. Durch Behandeln mit Kalium-tert-butylat/Dimethylsulfoxid wurde in 12% Ausbeute eine kristalline Verbindung erhalten, der aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften die Struktur 58 zugesprochen wurde.



Die Zuordnung der syn-Konfiguration erfolgt im Hinblick auf die Lage des Cyclopropanprotons an C-10 bei δ = 2,0 ppm, die keinen Hochfeldeinfluß erkennen läßt. Vergleichsweise erscheint das entsprechende Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum des 11-Cyanotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien bei δ = 1,7 ppm[67].

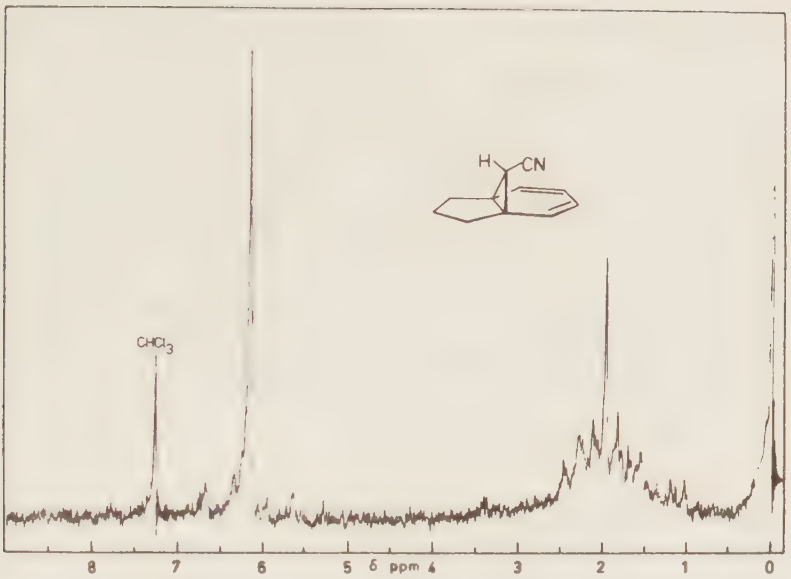
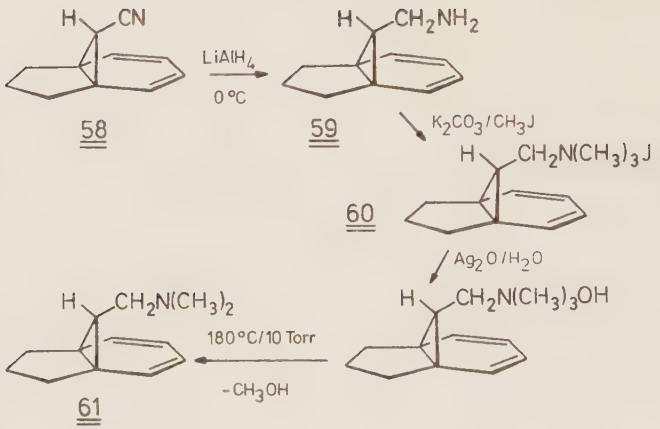
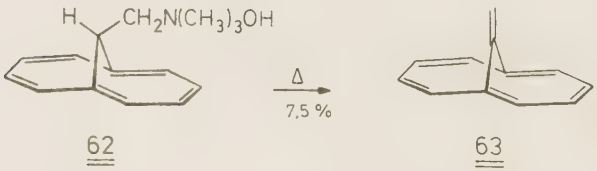


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum von 58 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Reduktion des Nitrils 58 mit Lithiumalanat ergab in 77% Ausbeute das polymerisationsempfindliche Amin 59, das ohne weitere Reinigung zum quaterrären Ammoniumsalz 60 umgesetzt wurde. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 60 (S.122) steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Das quaternäre Ammoniumsalz wurde mit feuchtem Silberoxid in die Ammoniumbase überführt, deren pyrolytische Zersetzung jedoch nicht das gesuchte Trien 49 liefert sondern das tertiäre Amin 61.



Der anormale Verlauf des HOFMANN-Abbaus, nämlich die Abspaltung von Methanol, tritt immer dann ein, wenn das β-Proton schwierig zu eliminieren ist[68]. Ob im Falle von 60 sterische oder elektronische Effekte für den anormalen Reaktionsverlauf verantwortlich sind, ist nicht unmittelbar zu erkennen. Erinnert sei jedoch, daß die von VOGEL beschriebene analoge Reaktion im Methanocyclodecapentaen-System 62 auch nur mit 7,5% Ausbeute realisiert werden konnte[67].

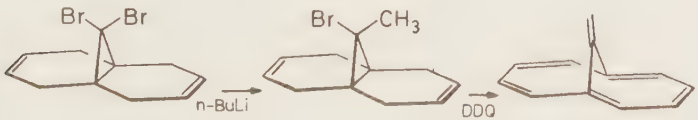


6. Thermolyse von 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen (63)

Die strukturelle Voraussetzung für eine unter relativ milden Bedingungen erfolgende Methylencarben-Abspaltung besitzt auch das 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen (63). Die 1,6-Methano-[10]annulene stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Norcaradienderivaten[31]. Wenngleich dieses Gleichgewicht auch ganz auf der Seite des aromatischen Systems liegt, sollte aus der valenzisomeren Form 64 eine Fragmentierung unter Bildung von Naphthalin möglich sein.

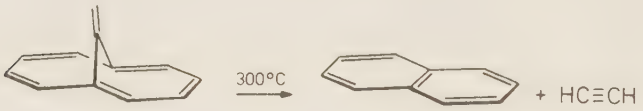
63 64

Das Annulen 63 kann bequem nach der Synthese von BRINKER erhalten werden[64]. Man setzt dazu das Dibromcarbenaddukt an 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin mit Methyliodid in Gegenwart von n-Butyllithium zum 11-Brom-11-methyltricyclo[4.4.1.$0^{1,6}$]undeca-3,8-dien um, das dann unter Einwirkung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) zu 63 abreagiert.



63

VOGEL und Mitarbeiter konnten zeigen, daß 63 bis 250°C stabil bleibt[66]. Über Thermolyse bei hohen Temperaturen wurde jedoch nichts berichtet. Die Gasphasenthermolyse von 63 wurde im Temperaturbereich von 260 - 340°C untersucht. Dabei bildet sich Naphthalin und eine leicht flüchtige Substanz, die aufgrund des gaschromatographischen Verhaltens als Acetylen angesprochen wird. Andere Produkte werden nicht beobachtet.



63

Der Zerfall von 63 folgt einem Geschwindigkeitsgesetzt erster Ordnung und besitzt die in Tab. 13 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 13: Geschwindigkeitskonstanten der Fragmentierung von 63

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]
258,12	2,39
267,82	4,94
279,49	12,48
290,49	28,7
298,51	48,2
308,64	101,4
317,39	182,3
327,4	351
[illegible]	594

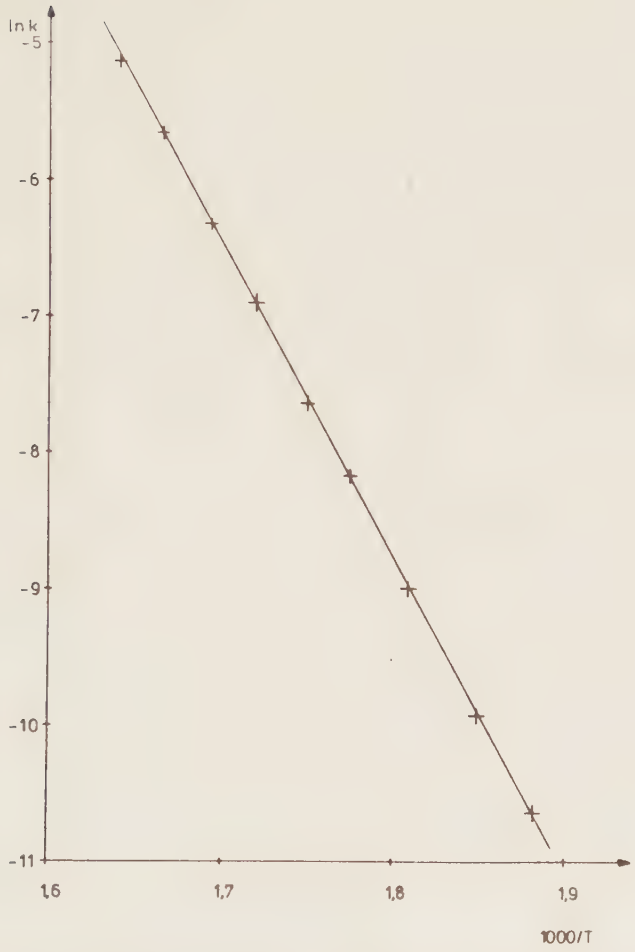


Abb. 20: ARRHENIUS-Diagramm der Fragmentierung von 63

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 13 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch eine ARRHENIUS-Gleichung beschreiben:

$$k = 1{,}4 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left[\left(45{,}6 \pm 0{,}2\right)\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}/RT\right] s^{-1}$$

Hieraus ergeben sich nach den Gleichungen (1), (2) und (3) die Aktivierungsparameter

$$\Delta H^{\ddagger}_{300^{\circ}C} = 44{,}5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{300^{\circ}C} = +2{,}9 \text{ cal/mol} \cdot K$$

$$\Delta G^{\ddagger}_{300^{\circ}C} = 42{,}8 \text{ kcal/mol}$$

7. Diskussion

Die Addition von Carbenen an die olefinische Doppelbindung ist eine grundsätzlich reversible Reaktion[69]. Relativ glatt verlaufen diese retro-Additionen im Fall von Halogencarbenen. Wie Tab. 14 zeigt, gelingt die Spaltung einiger Cyclopropanderivate teilweise bereits bei Temperaturen von 80°C[70]. Die thermischen Difluorcarben-Abspaltungen erfolgen besonders glatt. Andere leicht verlaufende retro-Carben-Additionen beobachtet man bei Dimethylamino-, Benzoyl- und Dimethoxycarbenen.

Sehr viel schwieriger scheint die entsprechende Reaktion zu erfolgen, wenn Alkyl- oder Alkylidencarbene generiert werden. Wie Tab. 14 ausweist, konnten hier nur bei photochemischer Anregung die entsprechenden Spaltungen erreicht werden.

Der in Tab. 14 sichtbar werdende Trend läßt sich als Ausdruck der unterschiedlichen Stabilität der jeweils gebildeten Carbene verstehen. Unter diesem Aspekt sind die in dieser Arbeit beschriebenen Zerfallsreaktionen von Interesse, da hiermit die Möglichkeit zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität von Alkylidencarbenen eröffnet wird.

Unterstellt man, daß die Addition von Alkylidencarbenen an Olefine, in Analogie zur entsprechenden Addition des Methylens, ohne Aktivierungsenergie erfolgt, dann sollte bei der umgekehrten Spaltungsreaktion die beobachtete Aktivierungsenergie direkt der Enthalpiedifferenz zwischen Edukt und Produkten entsprechen.

ΔH_f° (Edukt) ΔH_f° (Olefin) ΔH_f° (Carben)

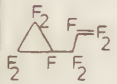
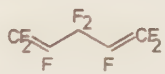
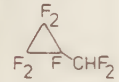
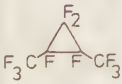
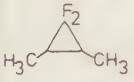
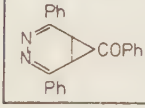
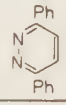
$$E_a = \Delta H_f^\circ \text{ (Carben)} + \Delta H_f^\circ \text{ (Olefin)} - \Delta H_f^\circ \text{ (Edukt)} \quad (5)$$

Da die Bildungsenthalpien der als Substrat dienenden Methylencyclopropane sowie der bei der Reaktion entstehenden Olefine grundsätzlich experimentell bestimmbar sind, wird über die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion direkt die Bildungsenthalpie der Alkylidencarbene zugänglich. Legt man für eine derartige Zerfallsreaktion die Aktivierungsenergie für die Fragmentierung von 22 von 63,8 kcal/mol zugrunde, so ergibt sich aus den bekannten Bildungsenthalpien des Methylencyclopropans[11] und des Ethylens[48] nach Gleichung (5) die Bildungsenthalpie des Methylencarbens zu ΔH_f° = 99,3 kcal/mol.

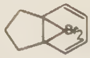
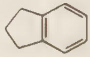
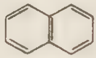
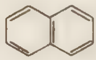
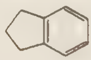
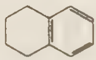
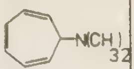
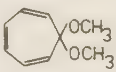
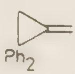
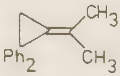
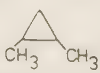
ΔH_f°=48kcal/mol ΔH_f°=12,5kcal/mol ΔH_f°=99,3kcal/mol

Dieser geschätzte Wert kommt dem der aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmten Bildungswärme des Methylencarbens von ΔH_f° = 100 kcal/mol[89] nahe und unterstützt damit die oben gemachte Annahme bzgl. der Zerfallsreaktion.

Tab. 1-: [illegible]

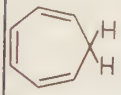
Substrate	Primarprodukte	Bedingungen	Lit.
	$:CF_2$ + $CF_2{=}CF_2$	276 °C	71
	$:CF_2$ + $CF_2{=}CCl_2$	160 - 200 °C	72
	$:CF_2$ + 	130 - 183 °C	73
	$:CF_2$ + $CHF_2CF{=}CF_2$	200°C	74
	$:CF_2$ + $:CFCl$ + $CCl_2{=}CFCl$ + $CCl_2{=}CF_2$	200 °C	75
	CF_2 + $CF_2{=}CFCl$	210°C	75
	CF_2 + $CHF{=}CH_2$	330°C	76
	CF_2 + $CH_2{=}CF_2$	270 °C	76
	CF_2 + $CH_2{=}CFCF$	300°C	77
	CF_2 + $CF_3CF{=}CFCF_3$	200°C	78
	CF_2 + $CH_3CH{=}CHCH_3$	300°C	79
	CF_2 +	340°C	80
	$CH{-}COPh$ + 	195 °C	81

Fortsetzung von Tab. 14

Substrate	Primärprodukte	Bedingungen	Lit.
	$:CCl_2$ +	160°C	82
	$:CBr_2$ + 	160°C	82
	$:CF_2$ + 	250°C	70
	$:CCl_2$ + 	80°C	70
	CBr_2 +	80°C	70
	$:CF_2$ + 	160°C	82
	$:CF_2$ + 	230°C	82
	$:CH{-}N(CH_3)_2$ +	110°C	83
	$:C(OCH_3)_2$ +	350°C	84
	$:C{=}CH_2$ + $CH_2{=}CH_2$	hν	85
	$:C{=}CH_2$ + $Ph_2C{=}CH_2$	hν	86
	$:C{=}C(CH_3)_2$ + $Ph_2C{=}CH_2$	hν	86
	$:CH_2$ + $CH_3CH{=}CHCH_3$	hν	87

Weitere photochemische Fragmentierungen sind in Übersichts-artikeln von GRIFFIN zusammengefaßt[88].

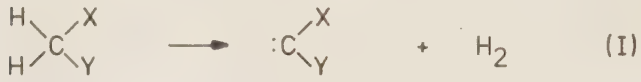
Tab. 15: Stabilisierung verschiedener Carbene

CH_2XY	ΔH_f° [kcal/mol]	Lit.	:CXY	ΔH_f° [kcal/mol]	Lit.	ΔH^+ [kcal/mol]
CH_4	-18	90	$:CH_2$	100	90	118,0
CH_3Cl	-20,7	48	:CHCl	80×	92	100,7
CH_3J	3,3	90	:CHJ	95	90	91,7
$PhCH_3$	11,9	91	:CHPh	102×	93	90,1
$CH_2=CH_2$	12,5	48	$:C=CH_2$	100×	89	87,5
CH_3F	-55	48	:CHF	30×	92	85,0
$CH_2=C=CH_2$	45,9	48	$:C=C=CH_2$	130×	94	84,1
CH_2Cl_2	-23	90	$:CCl_2$	57	90	80,0
CH_2Br_2	-1	90	$:CBr_2$	75	90	76,0
	44,5	48		116×	93	67,5
CH_2J_2	26	90	$:CJ_2$	92	90	66,0
CH_2F_2	-107,7	90	$:CF_2$	-43	90	64,7
CH_2FCl	-62,6×	48	:CFCl	-0,9	95	61,7
	66,6	48		113×	94	46,4

+) $\Delta H = \Delta H_f^\circ$ (:CXY) - ΔH_f° (CH_2XY)

×) Die Daten wurden geschätzt oder berechnet.

Will man die Stabilität unterschiedlich substituierter Carbene miteinander vergleichen, dann könnte man hierzu die Reaktionswärmen der hypothetischen Reaktion (I) heranziehen.

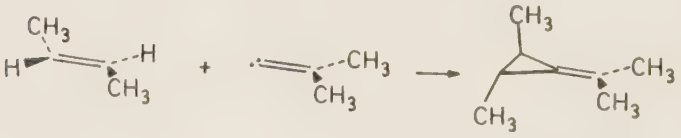


(I)

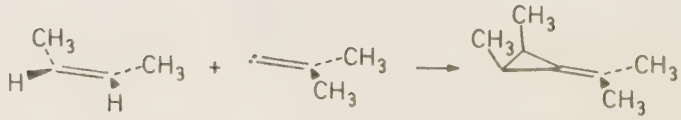
Entsprechende Werte sind in Tab. 15 für eine größere Zahl von Carbenen zusammengestellt.

Die resultierende Stabilitätssequenz spiegelt die aus der Chemie der Carbene bekannte unterschiedliche Reaktivität wider. Wie Tab. 15 zeigt, besitzt das Methylencarben eine Stabilität, die der der Dihalogencarbene ähnlich ist, und die beobachtete Fragmentierung der Methylencyclopropane findet damit eine zwanglose Erklärung.

Wie STANG[96] gezeigt hat, erfolgen die Additionen von Isopropylidencarben an olefinische Doppelbindungen stereospezifisch.



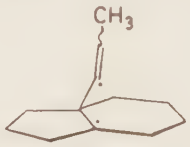
100±0,5%



99,5±0,5%

Diese Reaktionsweise deutet an, daß Alkylidencarbene in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen einen Singulett-Grundzustand besitzen[89]. Damit aber wird nahegelegt, daß bei der thermischen Fragmentierung von Methylencyclopropanen, die im Hinblick auf die Spinerhaltung zu einem Singulett-Carben führen muß, das Alkylidencarben in seinem Grundzustand vorliegt.

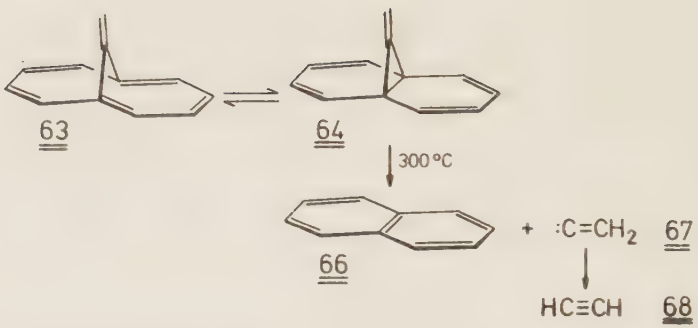
Dabei wird der synchrone Zerfall durch die Thermolyse von 25 angedeutet. Ein 1,3-Diradikal 65 sollte hier neben der Fragmentierung auch die Racemisierung durch Äquilibrierung des Vinylradikals[97] und Ringschluß bewirken.



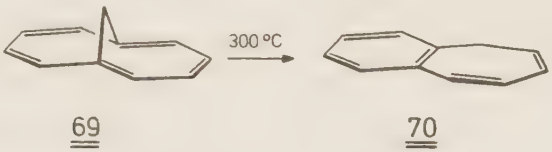
65

Fragmentierung sowie Racemisierung von 25 sollten damit die gleichen Aktivierungsenergien besitzen. Die Rotationsbarriere von 25 (E_a = 54,8 kcal/mol) ist aber deutlich niedriger als die Aktivierungsenergie der Fragmentierung (E_a = 63,8 kcal/mol). Das Diradikal 65 stellt somit kein gemeinsames Intermediärprodukt der Racemisierung und Fragmentierung dar.

Der Zerfall des Annulen 63 in Naphthalin und Acetylen findet eine Parallele in den fluorsubstituierten 1,6-Methano[10]annulenen (s. Tab. 14), die ebenfalls unter milden Bedingungen fragmentieren.



Die Fragmentierung dürfte hier aus dem Valenzisomeren 64 erfolgen. Der synchrone Zerfall von 63 wird nahegelegt durch den im Vergleich zum 1,6-Methano[10]annulen (69) unterschiedlichen Reaktionsverlauf. 69 spaltet kein Methylen ab, sondern lagert zum Benzocycloheptatrien 70 um[98].



Wie Tab. 15 zeigt, ist das Methylen um 30 kcal/mol instabiler als das Methylencarben (67), so daß offenbar die Fragmentierung von 69 durch die energetisch günstigere Umlagerung unterlaufen wird.

Die beobachtete Reaktionserleichterung der Fragmentierung von 64 gegenüber 25 um (63,8 - 45,6) kcal/mol = 18,2 kcal/mol ist [illegible] als die Differenz aus der freiwerdenden Resonanzenergie des Naphthalins (6) und dem Enthalpieunterschied von 63 und 64 [illegible]. Nimmt man für die Resonanzenergie von 66 einen

Wert von 40,1 kcal/mol[99] an, dann ergibt sich für das Gleichgewicht $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$ ein Energieunterschied von (40,1 - 18,2)kcal/mol = 21,9 kcal/mol. Für das 11,11-Dimethyl-1,6-methano[10]-annulen ($\underline{\underline{72}}$) hat GÜNTHER aus ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen einen entsprechenden Betrag von höchstens 6,6 kcal/mol abgeschätzt[100]. Eine naheliegende Erklärung dieser unterschiedlichen Beträge könnten die jeweils aus $\underline{\underline{63}}$ bzw. $\underline{\underline{72}}$ erzeugten unterschiedlichen Valenzisomeren liefern. Denn das Methylencyclopropan $\underline{\underline{64}}$ sollte eine ca. 13,5 kcal/mol höhere Ringspannung (s. Tab. 9, S.43) für seine Bildung erfordern als das aus $\underline{\underline{72}}$ entstehende Cyclopropansystem. Der beobachtete Energieunterschied von (21,9 - 6,6) kcal/mol = 15,3 kcal/mol kommt diesem Erwartungswert nahe.

8. Zusammenfassung

Die Synthese von endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo[3.3.1.$0^{1,5}$]-nonan (12) wird beschrieben, das als ein nicht trennbares Gemisch geometrischer Isomere anfällt.

Ausgehend von Indan wird das optisch aktive 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25) dargestellt, das bei Temperaturen um 400°C in 4,5,6,7-Tetrahydroindan (40) und Propin (41) zerfällt. Die Aktivierungsparameter der Fragmentierung werden zu E_a = (63,8 ± 1,4) kcal/mol, A = $1{,}9 \cdot 10^{16}$ s^{-1} bestimmt. Aus der zwischen 380 - 420°C gemessenen Racemisierungsgeschwindigkeit von 25 wird für die Doppelbindung eine Rotationsbarriere E_a = (54,8 ± 0,5) kcal/mol, A = $1{,}4 \cdot 10^{13}$ s^{-1} abgeleitet.

Vergleichend zur Thermolyse von 25 wird die Fragmentierung von 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en (26) und 10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-2-en (33) sowie 12 untersucht.

Eine sehr glatte Fragmentierung wird beim 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen (63) beobachtet, das bei Temperaturen um 300°C in Naphthalin und Acetylen zerfällt. Die Aktivierungsparameter dieser Reaktion werden zu E_a = (45,6 ± 0,2) kcal/mol, A = $1{,}4 \cdot 10^{14}$ s^{-1} bestimmt.

9. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR-Spektren	Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer
	Varian-A-60D
	Varian-T-60
	Varian E-360
	Bruker BH-90
	Bruker WP-80
IR-Spektren	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 325
UV-Spektren	Varian Cary 17
MS-Spektren	CH-5 MAT-Varian

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Perkin-Elmer Fraktometer F 7

Hewlett-Packard 5750 Research-Chromatograph

Die quantitativen Auswertungen der Gaschromatogramme erfolgten mit den Integratoren: Autolab 6300 Digital-Integrator

Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator

Spektra Physics Minigrator

Die präparativen Trennungen erfolgten mit dem Gaschromatographen: Varian Aerograph 90 P

Die jeweils benutzten Säulen, Temperatur, Länge und Prozent der Belegung sind im Text angegeben. Als Trägergas diente Helium.

Zur Bestimmung der Drehwerte diente das Polarimeter 141 von Perkin-Elmer, wobei eine thermostatisierte 10 mm Meßküvette aus optischem Glas mit einem Inhalt von 25 µl benutzt wurde. Alle Drehwerte, gemessen in Substanz, sind als spezifische Drehwerte angegeben. Die Dichte der organischen Substanzen wird als 1 g/cm^3 angenommen.

Zur Durchführung der Gasphasenthermolysen im statischen System dienten die von SCHMIDT[30] und die von ROTH und BREUCKMANN[105] beschriebenen Apparaturen.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Es werden folgende Abkürzungen benutzt, um die ^{1}H-NMR-Spektren und Gaschromatogramme zu charakterisieren:
d: Dublett; m: Multiplett; s: Singulett; t: Triplett
t_R: Retentionszeit; q: Quartett; quin: Quintett

Die Prozentangaben der Ausbeuten bedeuten % der Theorie.

Herrn Dr.D.Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Herrn Dr.W.Dietrich danke ich für die Aufnahme der 90-MHz-^{1}H-NMR-Spektren.

Herrn Hartmann danke ich für die Aufnahme der 60-MHz-Fourier-Transform-^{1}H-NMR-Spektren.

Herrn Dr.Klug danke ich für eine authentische Probe von 28.

Herrn Ing.-grad.R.Breuckmann sei für seine Hilfe bei den gaschromatographischen Arbeiten gedankt.

Herrn J.Jäger danke ich für die Fotografien der abgebildeten Spektren.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Prof.Dr.F.-G. Klärner, Herrn Prof.Dr.P.Welzel, Herrn Dr.M.Bartmann, Herrn Dr.U.H.Brinker, Herrn Dr.G.Erker, Frau Dr.M.Heiber, Herrn Dr. P.Hörstermann, Herrn Dr.H.-W.Lennartz, Herrn Dr.G.Wegener, Herrn Dipl.-Chem.W.Hoffmann, Herrn Dipl.Chem.G.Siepert und Herrn Dipl.-Chem.D.Wittich.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof.Dr.W.R.Roth.

3-Bromcycloocta-1,5-dien (15), 1-Bromcycloocta-2,5-dien (16)

In einem 1l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivrückflußkühler, Gas-Einlaß, -Auslaß erwärmt man vorsichtig eine Mischung aus 108,5 g (1,01 mol) cis,cis-Cycloocta-1,5-dien, 180 g (1mol) N-Bromsuccinimid und 0,95 g (4 mmol) Dibenzoylperoxid in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Argon. Nachdem die Reaktion bei 70 - 80°C angesprungen ist, kocht man 2 Std. unter Rückfluß und filtriert das gebildete N-Succinimid nach Abkühlen auf 0°C ab. Das Filtrat wird dreimal mit je 600 ml Wasser, zweimal mit 300 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, und noch einmal mit Wasser gewaschen, sodann 2 Std. über Magnesiumsulfat unter Rühren getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüßigem Cycloocta-1,5-dien destilliert man die Bromide schnell über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) bei Kp: 30 - 67°C/ 0,1 mm Hg.

Ausbeute: 90,34 g (48%, Lit.: 57%)

Die Reaktion kann ohne besonderen Aufwand mit dem dreifachen Ansatz durchgeführt werden.

3-Methylcycloocta-1,5-dien (13)

a) $LiCu(CH_3)_2$-Methode:

Zu einer Suspension von 18,2 g (0,0956 mol) Kupfer(I)iodid in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran in einem 500ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, KPG-Rührer, tropft man unter Argon-Atmosphäre 128 ml (0,205 mol) 1,6 molare Methyllithium-Ether-Lösung unter Rühren bei -50°C innerhalb von 2 Std. lang-

sam zu. Nach dem Auftauen auf 0°C erhält man eine klare Lösung von $LiCu(CH_3)_2$. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren in 2 Std. bei -50°C 7,14 g (0,0382 mol) Bromid-Gemisch (15 + 16, 1 : 1, NMR) in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran hinzu, läßt auf -20°C auftauen und rührt 4 - 6 Std. bei dieser Temperatur. Danach wird wiederum auf -50°C abgekühlt und 27,1 g (0,19 mol) Methyliodid in 1 Std. zugetropft. Nach der Hälfte der Zugabe färbt sich die Lösung orangerot. Sobald die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufgetaut ist, gibt man 200 ml Wasser, 100ml gesättigte, wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung und wenig festes Ammoniumchlorid, sowie etwas konzentriertes Ammoniakwasser zum Lösen der Kupfersalze hinzu. Nach Extraktion mit viermal 100 ml Ether wäscht man zweimal mit Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Ausbeute: 4,04 g (87%)

GC-Bedingungen: Apiezon L, 10%, 3 m, 100°C; 17, 33% (t_R=18 min)
13, 67% (t_R=21 min)

b) GRIGNARD-Methode:

In einem 250ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer überschichtet man 1,95 g (0,08 mol) Magnesiumspäne, aktiviert mit einigen Körnchen Jod, mit 30 ml absolutem Ether. Nach Einleiten von durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Methylbromid springt die Reaktion an. Man rührt unter Sieden bis alles Magnesium gelöst ist. Zu der bereiteten GRIGNARD-Lösung tropft man 10 g (0,0535 mol) Bromid (15 + 16) in 30 ml trocke-

nem Ether in 0,5 Std. zu, wobei gegen Ende 2 Std. auf Siedetemperatur erwärmt wird. Dann gibt man unter Eiskühlung vorsichtig so lange Eis zu der Lösung, bis das "Sprudeln" aufhört. Der Niederschlag wird mit 50%iger wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung aufgelöst und die organische Phase abgetrennt. Nach Waschen der wäßrigen Phase mit Ether, trocknet man die zusammengegebenen organischen Phasen über Natriumsulfat und dampft im Wasserstrahlvakuum ein.

Ausbeute: 6,44 g (98,5%)

GC-Bedingungen: Apiezon L, 10%, 2 m, 100°C; 17, 35% (t_R=18 min)
13, 65% (t_R=21 min)

Das Gemisch wird an einer Spaltrohr-Kolonne (50 cm, Fischer-Labor-Technik) getrennt: Sdp(17): 50°C/10 mm Hg
Sdp(13): 55°C/10 mm Hg

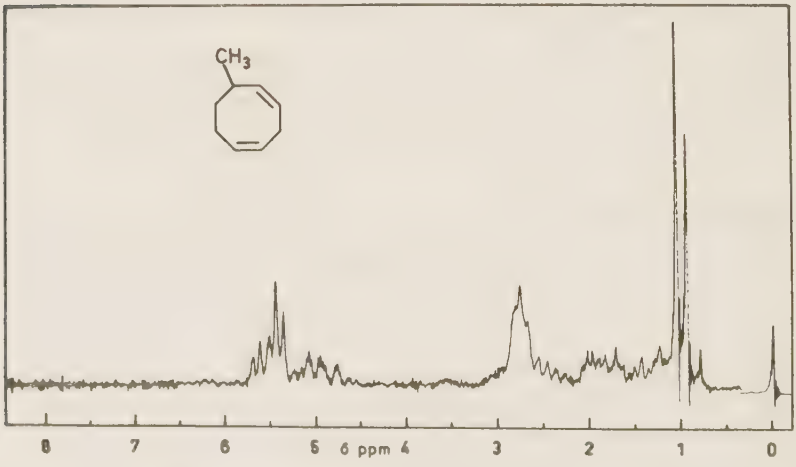


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum von 17 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

^{1}H-NMR-Spektrum von 13 (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,00 (d, 3H); 1,9 - 3,0 (m, 7H); 2,28 (s, breit); 5,4 (m, 4H)

Tri-(o-phenylphenyl)phosphit (TOPP)[18]

83,6 g (0,49 mol) o-Phenylphenol werden in einem 500ml-Einhalskolben mit Claisenaufsatz, Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetrührer, Argon-Atmosphäre vorgelegt. Nach Zutropfen von 20,5 g (0,15 mol) Phosphortrichlorid in 45 min bei 180°C rührt man 2 Std. nach. Überschüssiges o-Phenylphenol destilliert man bei 240°C/0,2 mm Hg (Graphitbad) in 2 - 3 Std. ab. Der Rückstand wird bei 80°C unter Argon in heißem Benzol (getrocknet) gerade eben aufgelöst. Durch Zutropfen von heißem n-Hexan fällt ein Niederschlag aus, der unter Argon schnell abfiltriert und mit absolutem n-Hexan gewaschen wird. Nach Trocknung im Hochvakuum erfolgt die Aufbewahrung unter Argon.
Ausbeute: 53,7 g (67%)
Smp: 95°C (Lit.: 96°C)

Codimerisation von Piperylen und Butadien

In einem 250ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer werden unter Argon 2,4 g (87 mmol) $Ni(COD)_2$; 4,7 g (87 mmol) TOPP und 28,6 g (420 mmol) Piperylen eingewogen. Das Einleiten von Butadien bei ca. 30°C erfolgt so, daß nur wenig Butadien entweicht (Blasenzähler). Alle 2 Std. zieht man Proben, um die Zunahme an Produkt zu überwachen. Durch Vergleich mit authentischen Proben können die drei Hauptprodukte Cycloocta-1,5-dien,

3-Methylcycloocta-1,5-dien und 3,7-Dimethylcycloocta-1,5-dien nachgewiesen werden.

GC-Bedingungen: Apiezon L, 3 m, 20%, 125°C

Produktverteilung: Cycloocta-1,5-dien, 34,1% (t_R=19,7 min); 13, 51,2% (t_R=27,2 min); 3,7-Dimethyl- bzw. 3,4-Dimethylcycloocta-1,5-dien, 14,7% (t_R= 38,4 min)

Die Ausbeute konnte bei Ausführung der Reaktion in einem Glasautoklaven nicht verbessert werden.

Reaktion von SCl_2 mit 13

Zu einer Mischung aus 33,9 g (0,277 mol) 3-Methylcycloocta-1,5-dien und 300 ml Methylenchlorid (p.a.) bei -50°C unter Argon in einem 1l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Gas-Auslaß, -Einlaß tropft man unter heftigem Rühren 28,62 g (0,277 mol) frisch über PCl_3 destilliertes Schwefeldichlorid in 150 ml Methylenchlorid (p.a.) innerhalb von 90 min zu. Die schwach gelbe, trübe Lösung wurde in 30 min auf 0°C aufgewärmt, filtriert, viermal mit je 200 ml Kochsalzlösung geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Zurück bleibt eine hellgelbe, ölige Substanz.

Ausbeute: 56,4 g (90%)

Das Stereoisomerengemisch wird mit ca. 10 - 20 ml Pentan versetzt und im Tiefkühlschrank über Nacht aufbewahrt. Die dabei ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 10 g

Smp: 52 - 54°C

Versuche, die Mutterlauge über Kieselgel bzw. Aluminiumoxid (neutral) zu trennen, hatten nur die Zersetzung der Substanzen zur Folge.

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 1, S.11

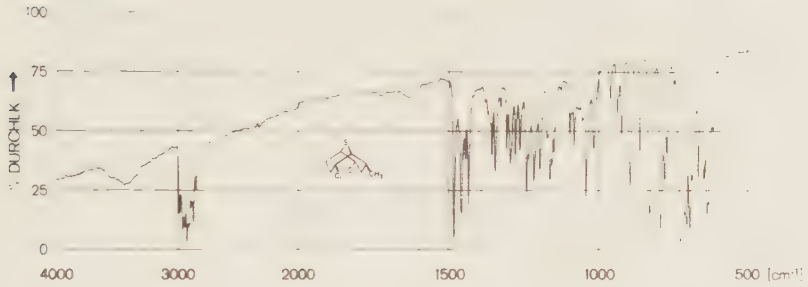


Abb. 22: IR-Spektrum von 18c (KBr)

MS-Spektrum: m/e(%): 228(M^+,3), 226(M^+, 13), 224(M^+,19), 191(37) 189(100), 174(23), 172(22), 155(6), 153(17)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches 18 zeigt neben dem Dublett bei δ = 1,33 ppm noch zwei weitere Dubletts bei δ = 1,15 ppm und 1,30 ppm mit jeweils J = 7 Hz. Unter der Annahme, daß 18d aufgrund der Behinderung des Chlorid-Angriffs durch die benachbarte Methylgruppe nicht gebildet wird, zeigt das Spektrum die Bildung von 18a, 18b und 18c an.

endo-2-Methyl-9-thiabicyclo 3.3.1 nonan (19)

In einem 500ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter, Gaseinlaß, -auslaß gibt man 400 ml getrockneten Ether ($LiAlH_4$) und 2,06 g (0,0544 mol) $LiAlH_4$ unter Argon. Zu

dieser Suspension tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 12,22 g (0,0544 mol) Dichlorid 18c in 96 ml Ether zu, so daß mäßiger Rückfluß entsteht. Nach beendeter Zugabe (45 min) kocht man das Reaktionsgemisch 2,5 Std. unter Rückfluß. Überschüssiges $LiAlH_4$ vernichtet man durch vorsichtiges Zutropfen einer wäßrigen Na_2SO_4-Lösung unter Eiskühlung. Nach Filtration der Reaktionsmischung im Büchner-Trichter über Celite, zweimaligem Waschen des Rückstandes mit je 200 ml Ether, schüttelt man die organische Phase dreimal mit je 500 ml Kochsalzlösung, trocknet über Na_2SO_4 und dampft die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein. Das zurückbleibende nahezu farblose Öl besitzt einen kampherartigen Geruch.

Ausbeute: 8,17 g (96,5%)

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 2, S.13

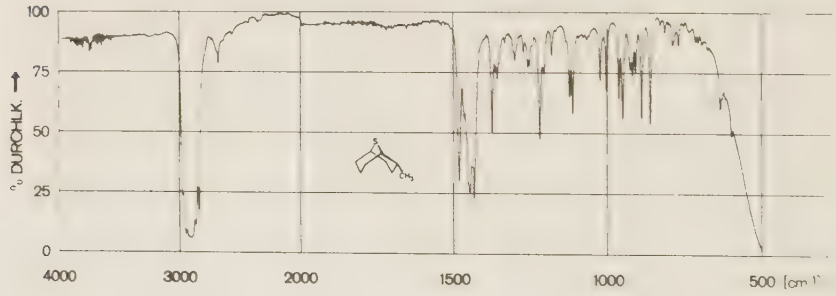


Abb. 23: IR-Spektrum von 19 (Film)

MS-Spektrum: m/e(%): 156(M^+,60), 141(11), 127(9), 113(17), 101(100), 87(50)

endo-2-Methyl-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-9,9-dioxid (20)

In einem 250ml-Kolben tropft man zu einer eiskalten Lösung von 8,17 g (0,0524 mol) Sulfid 19 in 20 ml Eisessig unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 133 ml 40%ige Peressigsäure so zu, daß die Temperatur 18°C nicht übersteigt. Nach 3 Tagen Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man die Reaktionsmischung 4 Std. auf 50°C (Schutzscheibe) und dampft die Lösung im Wasserstrahlvakuum mittels einer Zinke-Apparatur bei 30°C ein. Nach Auflösen des Rückstandes in Methylenchlorid wäscht man mit insgesamt 500 ml Kochsalzlösung, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Eine Probe wird zu analytischen Zwekken aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 9,49 g (96,5%)

Smp: 78 - 79°C

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 3, S.13

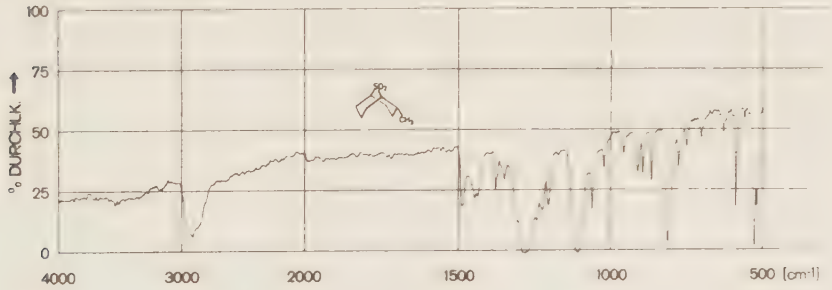


Abb. 24: IR-Spektrum von 20 (KBr)

MS-Spektrum: m/e(%): 188(M^+,19), 124(7), 123(40), 109(7), 96(28), 81(100), 67(97), 55(41), 41(48), 26(24)

endo-4-Methyl-1-brom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-9,9-dioxid (21)

In einem 500ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Kühleinsatz, Gaseinlaß, -auslaß, Thermometer gibt man zu einer Lösung von 5,39 g (28,7 mmol) Sulfon 20 in 350 ml trockenem Tetrahydrofuran bei -78°C unter Argon 20 ml 2 m tert-Butyllithium-Lösung in Hexan bei heftigem Rühren schnell zu. Die Temperatur steigt dabei vorübergehend auf -60°C an. Nachdem die gelbliche Lösung ca. 30 min bei -78°C gerührt worden ist, drückt man sie unter Argon durch ein Glasrohr in einen 1l-Dreihalskolben zu einer heftig gerührten Lösung von 7,5 g (71 mmol) Bromcyan in 250 ml trockenem Ether bei -112°C (N_2/Pentan). Die farblose Suspension wird bei -50°C (Trockeneisdewar) über Nacht unter Argon aufbewahrt und nach Erwärmen auf -10°C mit insgesamt 1 l eiskalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 500 ml 10%iger wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung gewaschen. Die über $MgSO_4$ getrocknete organische Phase wird im Vakuum eingedampft und der gelbliche Rückstand aus heißem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,6 g (60,3%)

Smp: 111 - 112°C (farblose Kristalle)

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 4, S.14

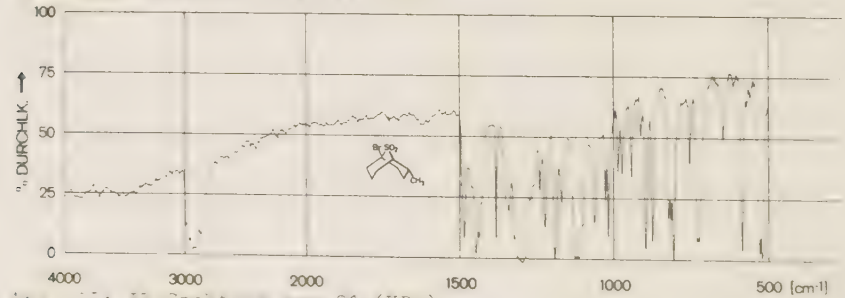


Abb. 25: IR-Spektrum von 21 (KBr)

MS-Spektrum: m/e(%): 268(M^+,1), 266(M^+,2), 203(6), 201(5), 188(2), 123(59), 121(24), 109(3), 107(5), 95(11), 93(11), 81(100), 79(17), 67(54), 55(27), 53(17), 42(42), 40(23).

Das nicht umkristallisierte α-Brom-Sulfon zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum ein zusätzliches Dublett bei δ = 1,35 ppm, das auf die Gegenwart von endo-2-Methyl-1-brom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-9,9-dioxid im Rohprodukt mit einem Anteil von 13% am Gesamtprodukt hinweist.

2-Methylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (14)

In einem 250ml-Zweihalskolben mit Rührfisch wäscht man 3,98 g 60%iges Natriumhydrid (Suspension in Paraffin, 0,0995 mol) dreimal mit Pentan unter Argon und versetzt dann mit 31 ml Tetraglyme (destilliert über $LiAlH_4$) und 4,32 ml (40 mmol) tert-Amylalkohol. Nach Erwärmen der Suspension auf 70°C unter starkem Rühren, und nach Beendigung der dabei auftretenden heftigen H_2-Entwicklung evakuiert man bei 70°C auf 0,02 mm Hg etwa 1 Std. lang. Nach Abkühlen auf etwa 25 - 30°C belüftet man mit Argon und gibt 3,98 g (15 mmol) Bromsulfon 21 sofort dazu. Unter heftigem Rühren erwärmt man auf 70°C unter Argon etwa 2 Std. lang. Nach Abkühlung versetzt man mit 100 ml Pentan, läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert das Pentan ab und wäscht den Rückstand dreimal mit 100 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit insgesamt 1,5 l Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum bei Raumtemperatur/15 mm Hg eingedampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung zur Syn-

these benutzt werden. Eine Probe wird zur Analyse am Gaschromatographen abgetrennt.

Ausbeute: 1,46 g (80%)

GC-Bedingungen: Apiezon L, 15%, 80°C, 2m, t_R=12 min

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 5, S.15

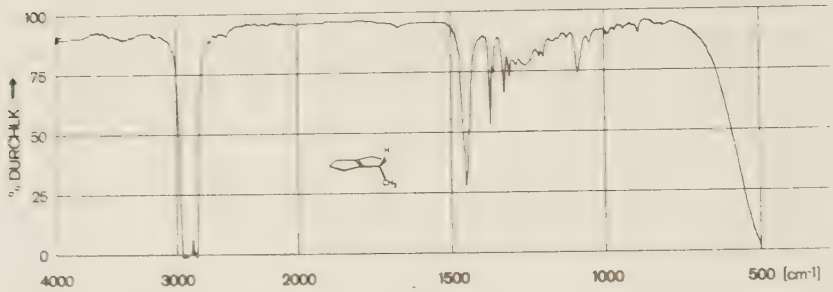


Abb. 26: IR-Spektrum von 14 (Film)

MS-Spektrum: m/e(%): 122(M^+,44), 107(98), 93(36), 79(100), 57(28), 41(23), 27(16)

Wird die Synthese des Olefins 14 ausgehend vom Dichloridgemisch 18a, 18b, 18c durchgeführt, gelangt man zu einem Olefingemisch, dessen präparative Trennung scheiterte. Analytisch lassen sich zwei Substanzen erkennen (Säule: Benzochinolin 10%, Chinon 5%, 3m, 100°C, t_R=9,5/10,5 min), aus deren Antrennung man ein Verhältnis von 70 : 30 abschätzen kann. Das Hauptprodukt des Gemisches ist identisch mit 14. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches zeigt neben den Signalen von 14 ein Dublett bei δ = 1,08 ppm, das teilweise mit dem zu 14 gehörenden Dublett überlappt.

1,1-Dichlorpropan[101]

12,7 g (0,22 mol) Propionaldehyd wird unter Eiskühlung in eine Suspension aus 45 g (0,22 mol) Phosphorpentachlorid in 30 ml Methylenchlorid unter die Oberfläche zugegeben in ca. 45 min. Die Temperatur soll 20°C nicht überschreiten. Nach Zugabe wird über Nacht bei 25°C gerührt. Das Phosphoroxichlorid entfernt man durch Zusatz von Eis zur Reaktionsmischung und mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser. Anschließend nimmt man in Pentan auf und schüttelt die Pentanphase mit festem Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknung über Natriumsulfat destilliert man das Pentan über eine 20 cm Vigreux-Kolonne ab. Bei 85 - 87°C destilliert das Produkt.

Ausbeute: 3 g (12%)

Sdp: 85 - 87°C

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,1 (t, 3H); 2,2 (quin, 2H); 5,6 (t, 1H)

Reaktion von 14 mit n-BuLi/$CH_3CH_2CHCl_2$

Zu einer Mischung aus 1,53 g (0,0125 mol) Olefin 14 und 1,41 g (0,0125 mol) 1,1-Dichlorpropan in 4,2 ml trockenem Ether tropft man 4,5 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung innerhalb von 2 Std. bei -40°C unter Argon zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur versetzt man mit 2 ml Wasser, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Wasserstrahlvakuum ein. Wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte bestand der Rückstand von 1,21 g aus Ausgangsmaterial. Auch gaschroma-

tographisch konnte kein dem Produkt entsprechender Peak entdeckt werden. Dasselbe Ergebnis lieferte der Umsatz mit 1,1-Dichlorethan.

9,9-Dibrom-2-methyltricyclo[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan (22a,22b)

Zu einer gut gerührten Suspension von 1,18 g (9,67 mmol) Olefin 14 und 1,69 g (15,1 mmol) Kalium-tert-butylat in 1,6 ml Pentan bei -13 bis -15°C unter Argon tropft man langsam 3,5 g (13,8 mmol) Bromoform zu, so daß die Temperatur nicht über -10°C ansteigt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser zur Reaktionsmischung extrahiert man die organische Phase viermal mit je 50 ml Pentan, wäscht die Pentanphasen mehrmals mit insgesamt 300 ml Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Eindampfen der Pentanphasen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur bleibt ein gelbliches Öl zurück, das laut GC-Analyse ein Gemisch aus zwei Substanzen im Verhältnis 1 : 4 ist.

Ausbeute: 2,53 g (89%)

GC-Bedingungen: DC 200, 2m, 10%, 150°C; 22b, 20,7% (t_R=18,5min); 22a, 79,3% (t_R=22 min)

^{1}H-NMR-Spektrum von 22a: s. Abb. 6, S.18

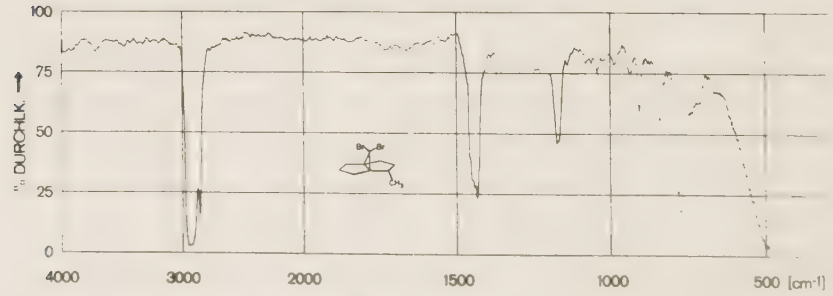


Abb. 20: IR-Spektrum von 22a (Film)

MS-Spektrum: m/e(%): 296(M^+,3), 294(M^+,5), 292(M^+,3), 268(6), 266(12), 264(6), 254(26), 252(52), 250(26), 241(9), 239(22), 237(11), 215(16), 213(18), 187(9), 185(9), 173(13), [illegible], 159(10), 157(10), 133(95), 121(27), 105(77), 91(100), 77(49), 63(17), 50(14), 41(57), 39(57), 28(74)

^{1}H-NMR-Spektrum von 22b + 22a (CCl_4, 60 MHz, δ ppm):
1,10 (d, 3H); 1,33 (d, 3H); 1,4 - 3,0 (m, 22H)

endo-2-Methyl-9-brom-9-ethyltricyclo[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan (syn/anti-23)

Man löst 1,17 g (4 mmol) Dibromid 22 in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und tropft 2,74 ml (4,5 mmol) 1,65 molare n-Butyllithium-Lösung in Hexan bei -97°C (Aceton, Stickstoff) unter Argon innerhalb von 2 Std. langsam zu. Es wird etwa eine halbe Stunde nachgerührt und dann sofort 624 mg (4 mmol) Ethyliodid zugegeben. Nach 1 Std. Nachrühren erwärmt man auf Raumtemperatur und setzt 25 ml Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wird viermal mit je 20 ml Pentan extrahiert und die Pentanphasen mit insgesamt 400 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird 0,5 Std. unter Hochvakuum gehalten.
Ausbeute: 504,6 mg (Rohprodukt)
Die GC-Analyse zeigte zwei Hauptprodukte im Verhältnis 55 : 45 an. Diese beiden Produkte wurden abgetrennt, wobei wiederum Zersetzlichkeit beobachtet wurde.

GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 130°C; syn/anti-24, 55% (t_R=13,5 min); syn/anti-23, 45% (t_R=26,5 min)

^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-24: s. Abb. 8, S.22

IR-Spektrum von syn/anti-24 (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 2920, 2860, 1460, 1370, 1250, 730

MS-Spektrum von syn/anti-24: m/e(%): 216(M^+,15), 214(M^+,15), 188(12), 186(12), 174(51), 172(50), 135(85), 121(24), 107(51), 93(100), 91(71), 79(85), 77(49), 67(31), 65(24), 55(29), 53(23), 41(47), 39(50)

^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-23: s. Abb. 7, S.21

IR-Spektrum von syn/anti-23 (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 2940, 2870, 1460, 1365, 730

MS-Spektrum von syn/anti-23: m/e(%): 244(M^+,1), 242(M^+,1), 216(2), 214(2), 202(6), 200(7), 163(100), 135(19), 121(53), 107(35), 93(53), 91(37), 79(45), 77(24), 67(19), 65(13), 55(31), 53(16), 41(40), 39(23)

endo-2-Methyl-9-ethylidentricyclo[3.3.1.$0^{1,5}$]nonan (12)

504 mg Gemisch (1 : 1 aus 23 und 24) 1,1 mmol 23 werden unter Argon in einem 25ml-Zweihalskölbchen in 1,1 ml Dimethylsulfoxid (getrocknet über Molekularsieb) suspendiert. Nach Zugabe von 364 mg (3,25 mmol) Kalium-tert-butylat läßt man drei Tage bei Raumtemperatur unter Argon rühren, währenddessen sich das anfänglich braune Reaktionsgemisch allmählich schwarz färbte. Zur Aufarbeitung gibt man 10 ml Wasser zu und extrahiert sechsmal mit je 10 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit insgesamt 400 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat ge-

trocknet und im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingedampft.

Ausbeute: 317,5 mg (Rohprodukt)

80 mg Olefin (45%)

Das Olefin 12 wird gaschromatographisch (1 Peak) von nicht an der Reaktion teilnehmendem Monobromid isoliert.

GC-Bedingungen: präparativ:DC 200, 2 m, 10%, 120°C;

E/Z-12 (t_R=8 min); syn/anti-24 (t_R=21,5 min)

analytisch: Squalan K40, Glaskapillarsäule,

50 m, 80°C; E/Z-12 (t_R=31,5 min)

Benzochinolin, 3%, 2 m, 120°C; E/Z-12 (t_R=21min)

Aufgrund des analytischen Gaschromatogramms ist auf die Existenz von zwei Substanzen im Verhältnis 1 : 1, ersichtlich an einer Einstülpung des Peaks an der Spitze,zu schließen. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen des ^{1}H-NMR-Spektrums (s. Abb. 9, S.24) überein. Es konnte auf keiner Standardsäule, weder analytisch noch präparativ, eine Antrennung beobachtet werden.

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 9, S.24

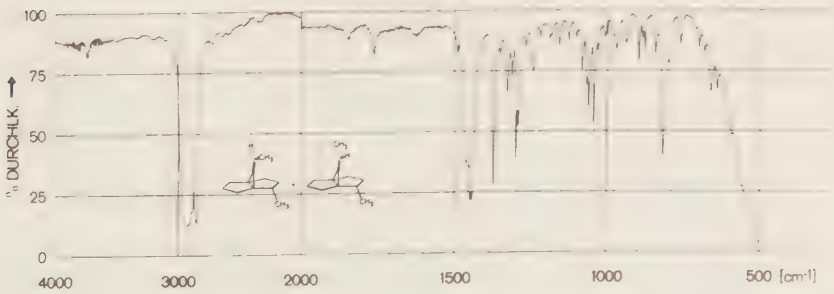


Abb. 27: IR-Spektrum von E/Z-12 (Film)

MS-Spektrum von E/Z-12: m/e(%): 162(M^+,82), 147(73), 133(38), 119(62), 105(100), 91(90), 79(41), 77(30), 65(17), 63(7), 55(23), 53(17), 41(41), 39(31)

Ausgehend vom Dichloridgemisch (18a, 18b, 18c)isoliert man aus der Synthese nach obigen Vorschriften das Hauptprodukt 12 und ein Nebenprodukt 21 im Verhältnis 79 : 21. Die Abtrennung von 21 aus mehreren Ansätzen ergibt ~ 10 µl 21.

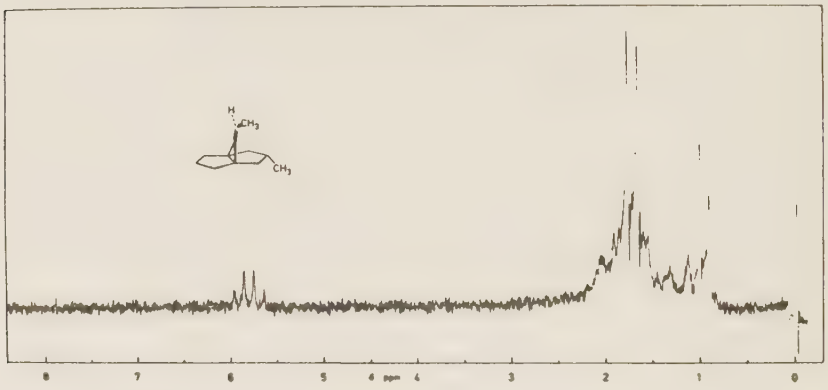


Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum von 21 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 3010, 2920, 2860, 1770, 1460, 820

MS-Spektrum: m/e(%): 162(M^+,81), 147(61), 133(40), 119(59), 105(100), 91(94), 79(86), 77(32), 67(15), 65(19), 63(7), 55(23), 41(45)

GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 120°C; 21 (t_R=5,75 min)
E/Z-12 (t_R=8 min)

Aufgrund der spektralen Daten wird dem Nebenprodukt die Struktur 21 zugesprochen. Die endo-Struktur ergibt sich durch Ver-

gleich der ^{1}H-NMR-Spektren mit endo- bzw. exo-3-Methyl-6-ethylidenbicyclo[3.1.0]hexan[8].

4,7-Dihydroindan (27)

Die von HÜCKEL und WÖRFFEL[30] beschriebene Apparatur ist leicht modifiziert in der Art, daß ein normaler 2l-Dreihalskolben mit 1 m langem Steigrohr anstelle eines länglichen 3l-Reaktionsgefäßes benutzt wurde. Nachdem man unter Feuchtigkeitsausschluß über Kaliumhydroxid getrocknetes Ammoniak (1 - 1,5 l) bei Kühlung mit einem Methanol-Trockeneisbad einkondensiert hat, löst man 75,4 g (3,3 mol) Natrium unter Rühren mit einem Hershberg-Rührer in einer Argon-Atmosphäre. Nach Auflösung des Natriums (etwa 2 Std.) tropft man eine auf ca. -30°C vorgekühlte Mischung aus 150 g (1,27 mol) Indan und 150 g (4,69 mol) Methanol in 50ml-Portionen unter heftigem Rühren zu. Sobald sich die lebhafte Umsetzung beruhigt hat, entfernt man das Kühlbad und läßt die Temperatur frei ansteigen. Nach 2 Std. hört man auf zu rühren und läßt das Ammoniak über Nacht abdampfen. Der rosa gefärbte Rückstand wird unter Eiskühlung und Argon-Atmosphäre vorsichtig mit 500 ml Eiswasser zersetzt. Dabei darf erst gerührt werden, wenn der Rückstand "feucht" aussieht. Das Kohlenwasserstoffgemisch wird mit insgesamt 1,5 l Ether extrahiert, die Etherphasen mit wenig 1 n Salzsäure neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen der Lösung unter Wasserstrahlvakuum destilliert man das zurückbleibende Öl.

Ausbeute: 131 g (86%)

Sdp: 59 - 60°C/10 mm Hg

10,10-Dibromtricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en (28)

Zu einer Suspension von 123,4 g (1,1 mol) Kalium-tert-butylat in 138,2 g (1,15 mol) 4,7-Dihydroindan und 100 ml Pentan läßt man bei -10 bis -15°C unter starkem Rühren 252,8 g (1 mol) Bromoform innerhalb von 2 Std. zutropfen. Es wird eine Stunde in der Kälte nachgerührt und dann mit 250 ml Wasser versetzt. Man extrahiert die wäßrige Phase mit 150 ml Pentan, wäscht die vereinigten Pentanlösungen mit Wasser und trocknet sie über $MgSO_4$. Nunmehr wird das Pentan abgedampft und das Reaktionsprodukt über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Destillation liefert 180 g eines Gemisches aus 1 : 1 Addukten vom $Sdp_{0,07}$: 90 - 95°C, das beim Abkühlen kristallisiert. Dreimaliges Umkristallisieren aus siedendem Methanol ergibt 28.

Ausbeute: 70g (24%)

Smp: 69 - 70°C (Lit.: 71 - 72°C)

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,5 - 2,6 (m, 6H); 2,34 (s, 4H); 5,41 (s, 2H)

10-Brom-10-ethyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en (syn/anti-29)

Zu einer Mischung aus 18,7 g (64 mmol) Dibromid 28 und 20 g (128,2 mmol) Ethyliodid in 320 ml trockenem Tetrahydrofuran tropft man bei -97°C (Toluol/Stickstoff) unter Argon 60 ml 1,6 m (96 mmol) n-Butyllithium-Lösung in Hexan innerhalb von 3 Std. langsam zu. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur -93°C nicht übersteigt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur setzt man 300 ml Wasser zu, extrahiert mit insgesamt 300 ml

Pentan und wäscht die Pentanphasen mit insgesamt 2 l Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Vom Rohprodukt wird bei 0,01 mm Hg/40°C der flüchtige Kohlenwasserstoff 31 in eine auf -196°C gekühlte Falle übergeschwitzt und der Rückstand bei 0,2 mm Hg über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

$Sdp_{0,2}$		
25 - 60°C	1,2 g	Vorlauf
75 - 80°C	11,5 g	29 + 32
80 - 105°C	3,3 g	Zersetzungsprodukte, höher molekulare Produkte, schwarz gefärbt

GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 145°C
Die Fraktion bei $Sdp_{0,2}$: 75 - 80°C besteht aus 29, 86,7% (t_R=8,5 min); 32, 13,3% (t_R=5,0 min)
Das Rohprodukt setzt sich zusammen aus:
31, 55,1% (t_R=2,0 min); 29, 38,2% (t_R=8,5 min); 32, 6,7% (t_R=5,0 min)

IR-Spektrum von syn/anti-29 (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 3020, 2930, 2840, 1650, 1445, 1430, 860, 660

^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-29: s. Abb. 10, S.28

MS-Spektrum von syn/anti-29: m/e(%): 242(M^+,3), 240(M^+,3), 161(82), 145(6), 133(33), 119(43), 105(37), 91(100), 79(25), 77(21), 67(17), 65(15), 55(15), 53(11), 51(14), 43(6), 41(30), 39(22)

^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-32 (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 0,9 - 2,4 (m); 2,85 (s); 3,2 (s); 5,48 (s,breit)

MS-Spektrum von syn/anti-32: m/e(%): 214(M^+,2), 212(M^+,2), 133(61), 117(16), 105(30), 91(100), 79(20),

77(17), 67(13), 65(12), 55(10), 53(7), 51(12), 43(2), 41(14), 39(23)

^{1}H-NMR-Spektrum von 31 (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,28 (s, 5H); 2,2 - 2,3 (m, 1H); 2,3 - 2,6 (m, 3H); 2,62 - 2,75 (m, 1H); 5,63 (s, 2H)

MS-Spektrum von 31: m/e(%): 132(46), 117(88), 104(42), 91(100), 78(38), 69(35), 65(22), 57(17), 54(17), 51(24), 43(8), 41(13), 39(29)

10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-2-en (33)

3,01 g (12,5 mmol) syn/anti-29 und 2,18 g (19,4 mmol) Kalium-tert-butylat werden in 7 ml trockenem Dimethylsulfoxid entsprechend der Vorschrift zur Darstellung der Ethylidenpropellane E/Z-12 umgesetzt. Das Rohprodukt (1,8 g) kondensiert man bei 0,02 mm Hg/Raumtemperatur um.

Ausbeute: 300 mg (Gemisch)

Das Hauptprodukt wird gaschromatographisch abgetrennt.

GC-Bedingungen: Dinitril, 2 m, 10%, 100°C; 33, 69,1% (t_R= 17,5 min); 26, 23,0% (t_R=23 min); "X", 8,9% (t_R=21,0 min)

^{1}H-NMR-Spektrum von 33: s. Abb. 11, S.29

MS-Spektrum von 33: m/e(%): 160(M^+,24), 145(37), 132(100), 131(49), 117(91), 105(20), 91(69), 79(16), 77(23), 67(8), 65(16), 63(10), 53(11), 51(12), 41(13), 39(24)

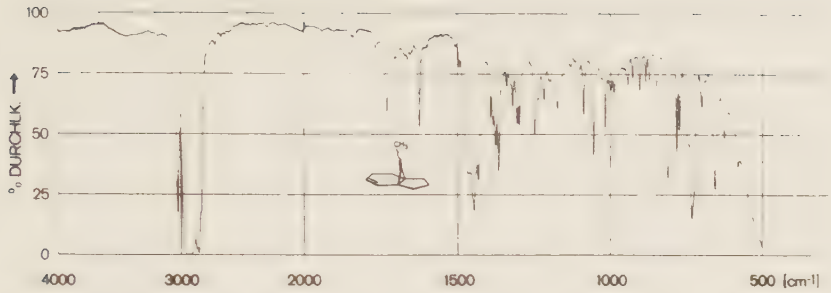


Abb. 29: IR-Spektrum von 33 (Film)

^{1}H-NMR-Spektrum von 26: s. Abb. 12, S.30

IR-Spektrum von 26 (CCl_4, ν_{max}, cm^{-1}): 3020, 2920, 1440, 690

MS-Spektrum von 26: m/e(%): 160(M^+,40), 145(68), 132(35), 131(57), 117(84), 105(31), 91(100), 79(24), 77(27), 67(11), 65(22), 63(9), 53(14), 51(16), 41(24), 39(23)

26 wird mit Kalium-tert-butylat unter den Bedingungen der Synthese von 33 behandelt. Man erhält folgende Produktverteilung: 33 (66%), 26 (21,9%), "X" (11,3%).

33 erweist sich als gaschromatographisch einheitlich. Die Stereochemie der Ethylidengruppe wird nicht bestimmt. Die Struktur der dritten Substanz "X" wird nicht ermittelt.

10,10-Dibromtricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan (36)[31]

10 g (34,2 mmol) Dibromid 21 werden in 175 ml Essigester gelöst und über Pd/C-Katalysator hydriert. Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen im Wasserstrahlvakuum liefert ein leicht gelbliches Öl, das im Tiefkühlschrank kristallisiert.

Ausbeute: 10 g

Smp: 29 °C

Reaktion von 36 mit n-BuLi, Ethyliodid

1,17 g (4 mmol) Dibromid 36 setzt man entsprechend der Vorschrift zur Ethylierung des Dibromids 28 in 20 ml Tetrahydrofuran mit 1,25 g Ethyliodid und 2,74 ml 1,65 molare (4,52 mmol) n-Butyllithium-Lösung um.

GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 140°C; 38, 85,9% (t_R=1,7min)
39, 11,1% (t_R=3,9 min); 37, 3,0% (t_R=8,0 min)

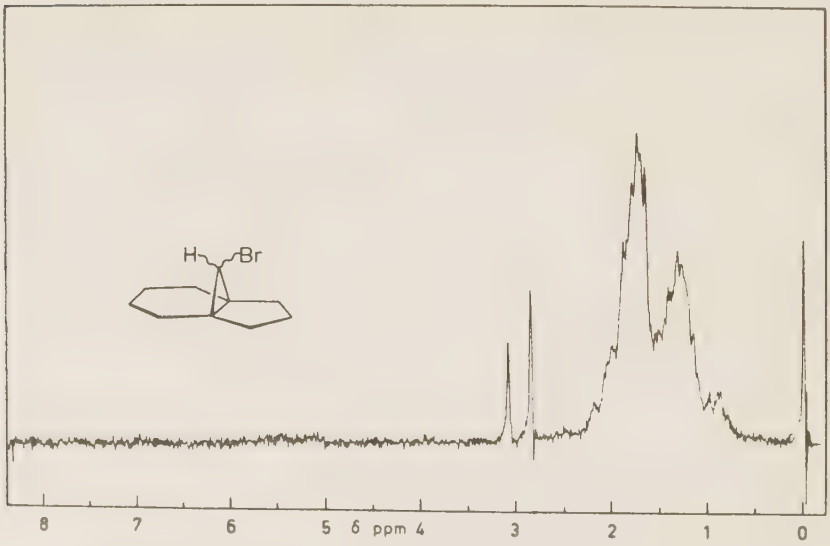


Abb. 30: ^{1}H-NMR-Spektrum von 39 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum von 39 (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 2930, 2850, 1480, 1445, 1250, 730

10-Brom-10-ethyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (37)

10 g (4,15 mmol) syn/anti-29 hydriert man in 1 l Cyclohexan über 5% Pt/C. Die Hydrierung dauert etwa einen Tag. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittes zieht man im Hochvakuum bei 0,05 mm Hg/40°C die flüchtigen Verunreinigungen ab.

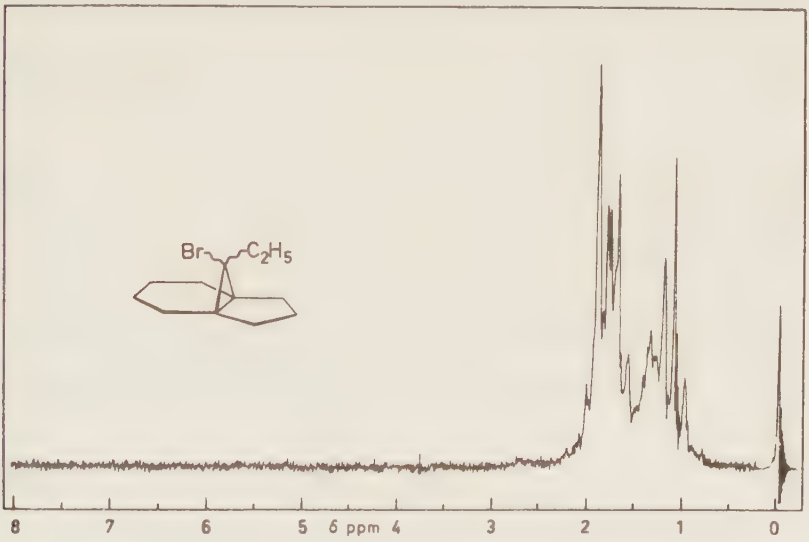


Abb. 31: ^{1}H-NMR-Spektrum von 37 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum von 37 (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 2940, 2860, 1460, 790

MS-Spektrum von 37: m/e(%): 244(M^+,24), 242(M^+,24), 216(10), 214(10), 163(100), 147(13), 138(14), 136(17), 135(65), 133(18), 121(92), 107(39), 93(70), 81(81), 67(66), 55(35), 41(59), 39(37),

10-Ethylidentricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (25)

Eine Mischung aus 20,2 g (70,7 mmol) 37 (14,2 mmol 15% Verunreinigung Reduktionsverbindung 39) und [illegible] g (151,7 mmol) Kalium-tert-butylat sowie 60 ml trockenem Dimethylsulfoxid wird über Nacht unter Argon auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit 100 ml Wasser, extrahiert viermal mit 100 ml Pentan und wäscht die Pentanphasen mit insgesamt 2 l Wasser. Nach Abdestillieren des Pentans im Wasserstrahlvakuum kondensiert man den Rückstand bei 0,02 mm Hg/30°C in eine auf -196°C gekühlte Falle.

Ausbeute: 13,4 g (Rohprodukt)

GC-Bedingungen: SE 30, 2 m, 120°C; 25 (t_R=3,0 min); 39(t_R=5min)

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 13, S.33

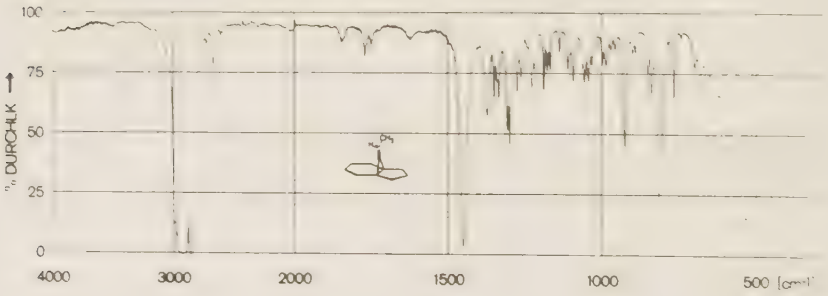


Abb. 32: IR-Spektrum von 25 (Film)

MS-Spektrum: m/e(%): 162(M^+,3), 147(14), 135(24), 121(64), 105(53), 93(74), 91(100), 79(80), 77(38), 67(29), 65(22), 63(8), 55(27), 53(23), 51(19), 43(14), 41(62), 39(46)

Darstellung von Diboran in Tetrahydrofuran[102)]

In einen 500ml-Kolben, versehen mit Septum, füllt man 160 ml trockenes Tetrahydrofuran. Der Kolben wird auf -60 bis -70°C abgekühlt. Diboran, das durch Zugabe von 47,3 g (0,33 mol) $BF_3 \cdot Et_2O$ in 50 ml Diglyme zu 9,46 g (0,25 mol) $NaBH_4$ in 100 ml Diglyme unter Argon erzeugt wird, leitet man durch eine Waschflasche, gefüllt mit wenig $NaBH_4$ in Diglyme, in den -75°C kalten Kolben mit Tetrahydrofuran. Unter Argon aufbewahrt, ändert sich die Konzentration (ca. 1 molar) wenig.

Hydroborierung von (-)-α-Pinen

Zu 25,77 g (0,19 mol) (-)-α-Pinen gibt man unter Rühren 50 ml der 1,0 molaren B_2H_6-Lösung in Tetrahydrofuran und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Aus der anfänglich klaren Lösung fällt dabei ein dicker, weißer Niederschlag aus.

Optische Aktivierung von 25

Zu 0,44 ml der Borkomplex-Lösung in Tetrahydrofuran bei -12 bis -15°C gibt man in einem Guß 500 mg (3,09 mmol) 25 zu und rührt 10 min. Dann setzt man 0,3 ml Wasser zu, zieht die Lösung bei 30°C/0,02 mm Hg in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle über. 240 mg Olefin werden zurückgewonnen. Man setzt 260 mg optisch inaktives 25 zu und aktiviert noch einmal wie beschrieben. Aus 300 mg rückgewonnenem Olefin werden 100 mg gaschromatographisch abgetrennt (Bedingungen wie bei Synthese von 25).

Drehwert von 25: $[\alpha]_{365}^{25} = 0{,}38^{\circ}$
Wiederholung der Aktivierung von 25: $[\alpha]_{365}^{25} = 1{,}23^{\circ}$

Darstellung von Tetrapinanyldiboran in Diglyme

In einen 250ml-Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Kondenser, Tropftrichter (Druckausgleich), gibt man 13,6 g(0,1mol) (-)-α-Pinen in 25 ml Diglyme und 37,5 ml einer 1 m Lösung von $NaBH_4$ in Diglyme. Der Kolben wird in ein Eisbad gesetzt. Diboran erzeugt man durch Zugabe von 6,3 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ (0,05 mol) in 12,5 ml Diglyme zur gut gerührten Reaktionsmischung über eine Zeit von 1,5 Std. Dabei soll die Temperatur immer im Bereich von 0 - 5°C bleiben. Man rührt 4 Std. bei 0°C nach, währenddessen der weiße Niederschlag von Tetrapinanyldiboran ausfällt.

Optische Aktivierung von 25 in Diglyme

Bei -15°C wird 20,6 g (0,123 mol) racemisches 25 in einem Guß zur Borkomplex-Lösung (7,7 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ (62 mmol) in 15,4 ml Diglyme; 1,89 g (46 mmol) $NaBH_4$ und 16,75 g (123 mmol) (-)-α-Pinen in 77 ml Diglyme) zugesetzt und 6 Std. auf -15°C gehalten. Nach Zugabe von 200 ml Pentan extrahiert man die Pentanphase mit insgesamt 500 ml Wasser, trocknet die Pentanphase über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel bei 0°C ab im Wasserstrahlvakuum. Nach Abzug von überschüssigem α-Pinen bei 0°C/0,02 mm Hg schwitzt man den Rückstand bei 30°C/0,01 mm Hg in einen mit flüssiger Luft gekühlten Kolben über. Destillation des Kondensats an einer 50 cm Spaltrohr-Kolonne liefert

2 g optisch aktives 25 (Fraktion Sdp: 81°C/10 mm Hg; $[\alpha]_{365}^{25}$ = +15,32°).

3,4,10-Tribrom-10-ethyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (46)

zu 1 g (4,15 mmol) Olefin 29 in 5 ml trockenem Methylenchlorid läßt man bei -60°C unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 0,665 g (4,15 mmol) Brom in 3 ml Methylenchlorid in dem Maße zufließen, wie Entfärbung eintritt. Nach Eindampfen der Lösung im Wasserstrahlvakuum bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück.
Ausbeute: 1,5 g (90,1%)

Eliminierung des Tribromids 46

2 g (5 mmol) Tribromid 46 und 3 g (27 mmol) Kalium-tert-butylat werden in 10 ml trockenem Dimethylsulfoxid bei 50°C/15 Std. analog der Eliminierung von 27 umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 220 mg Gemisch (27,6%)

Die zwei Hauptprodukte der Reaktion werden auf Dinitril, 100°C, 2 m, 10% abgetrennt, und erweisen sich durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren und MS-Spektren als identisch mit den Methylencyclopropanen 26 und 33.

1 g (2,5 mmol) Tribromid 46 und 2 g (18 mmol) Kalium-tert-butylat werden in 10 ml trockenem Dimethylsulfoxid 12 Std. bei Raumtemperatur wie üblich umgesetzt und aufgearbeitet.
Rückstand: 400 mg

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt im wesentlichen die Absorptionen von syn/anti-29. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ist kein Tribromid 46 zu finden. Durch Vergleich mit Proben der Methylencyclopropane 26 und 33 erkennt man gaschromatographisch 3% der Olefine 26 und 33 im Vergleich zum Bromid 29 im Rohprodukt der Eliminierung.
GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 145°C

Eliminierungsversuch von 46 mit Kaliumhydroxid

Eine Lösung von 1,6 g (4mmol) Tribromid 46, 900 mg (16 mmol) Kaliumhydroxid in 6 ml absolutem Methanol wird 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Darauf trägt man die Reaktionsmischung in 50 ml Wasser ein, extrahiert mit 20 ml Pentan 2 - 3 mal, wäscht die Pentanphasen neutral und dampft nach Trocknen über $MgSO_4$ im Wasserstrahlvakuum bei 0°C ein.
Rückstand: 1,1 g
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt nur die Absorptionen des Ausgangsmaterials 46.

Eliminierungsversuch von 46 mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)

800 mg (2 mmol) Tribromid 46, 1,03 g (8,3 mmol) DBN in 5 ml absolutem Tetrahydrofuran werden unter Argon im verschlossenen Kolben 60 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird über 2 g Aluminiumoxid filtriert wobei mit insgesamt 50 ml Pentan nachgewaschen wird. Nach Waschen der Pentanphasen mit

Wasser (200 ml) und Trocknen über $MgSO_4$ dampft man bei 0°C im Wasserstrahlvakuum ein.
Rückstand: 0,4 g
Nach der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung besteht der Rückstand nur aus Ausgangsmaterial 46.

Bromierungsversuch von 29 mit N-Bromsuccinimid

Eine Lösung von 0,5 g (2,07 mmol) Bromid 29, 0,4 mg (2,2 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Benzoylperoxid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff (p.a.) erhitzt man 2 Std. unter Rückfluß bei 80°C. Nach Abkühlen der Lösung schwimmt kein Succinimid auf der Oberfläche. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Produkte engt man die klare Lösung bei Raumtemperatur in Vakuum ein.
Rückstand: 0,4 g
Das ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt, daß keine Reaktion erfolgt ist. Insbesondere fehlen Absorptionen der Methinprotonen CH-Br, die bei Bildung des Produktes zu erwarten wären. Das Spektrum ist dagegen ausgezeichnet mit dem Ausgangsmaterial in Einklang zu bringen.

10-Brom-10-methyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en (48)

Zu 5,85 g (20 mmol) Dibromid 28, 5,69 g (40 mmol) Methyliodid in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran tropft man 18,7 ml (30mmol) einer etwa 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan unter entsprechenden Bedingungen,wie zur Darstellung der ethylsubstituierten Verbindungen 29 benötigt, zu.

Nach analoger Aufarbeitung erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 3,88 g (85,3%)

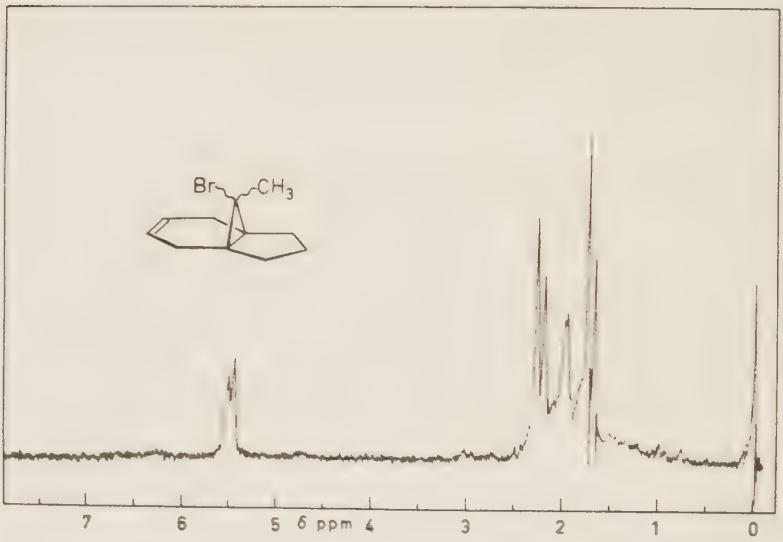


Abb. 33: ^{1}H-NMR-Spektrum von syn/anti-38 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

MS-Spektrum: m/e(%): 228(M^+,7), 226(M^+,8), 147(100), 131(12), 119(58), 105(85), 91(94), 79(30), 77(30), 67(22), 65(18), 55(21), 53(16), 51(16), 41(36), 39(31), 27(25)

3,4,10-Tribrom-10-methyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (39)

740 mg (3,26 mmol) Olefin 48 in 5 ml CH_2Cl_2 läßt man entsprechend der Bromierung von Olefin 29 mit 0,52 g (3,26 mmol) Brom in 5 ml CH_2Cl_2 umsetzen. Abdampfen des Lösungsmittels hinter-

läßt ein leicht gelbes Pulver.

Ausbeute: 1,14 g (90,3%)

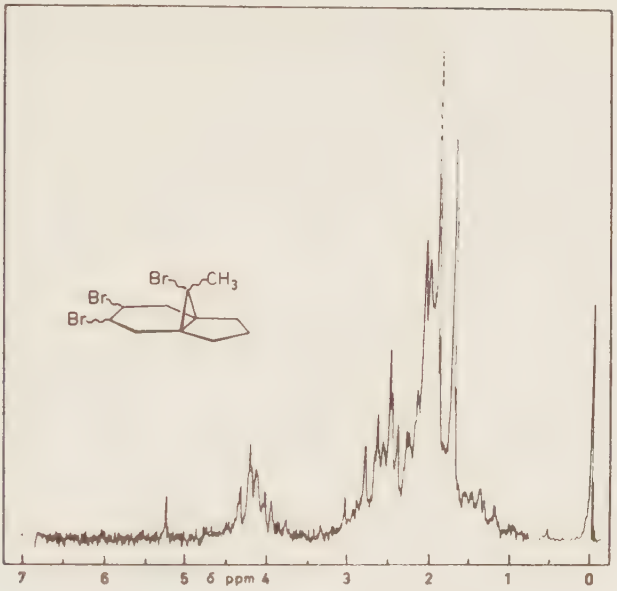


Abb. 34: ^{1}H-NMR-Spektrum von 50 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Eliminierung des Tribromids 50

1,14 g (2,95 mmol) Tribromid 50, 1,5 g (13,4 mmol) Kalium-tert-butylat und 5 ml Dimethylsulfoxid werden bei 50°C über Nacht unter Argon gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung kondensiert man das Rohprodukt bei 0°C/0,01 mm Hg in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage.

Ausbeute: 0,09 g

Das Kondensat besteht aus drei Produkten, von denen das Haupt-

produkt auf einer Dinitril-Säule abgetrennt und spektroskopisch als 10-Methylentricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-2-en (52) erkannt wird.

GC-Bedingungen: Dinitril, 2 m, 10%, 40°C; 52, 81.5% (t_R=6,5min)

51, 8.2% (t_R=8,5 min), 53, 4.5% (t_R=12,0 min)

Nachträglich identifiziert man die Nebenprodukte durch Vergleich mit auf anderem Weg synthetisiertem Material als 51 und 53.

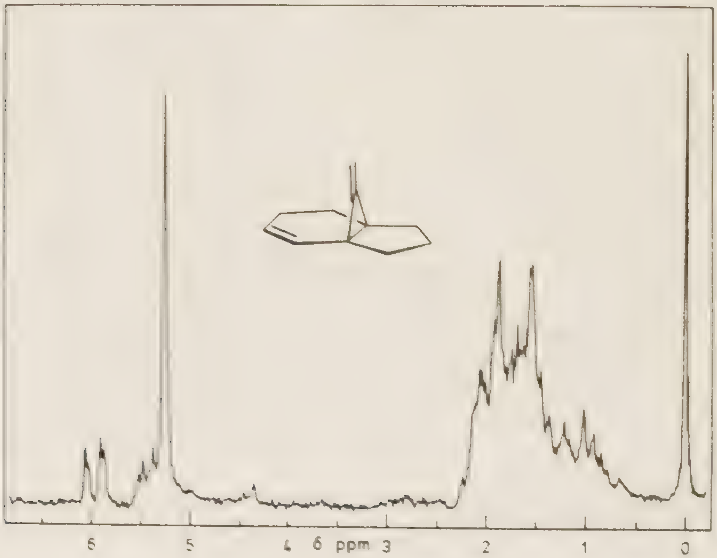


Abb. [illegible]: ^{1}H-NMR-Spektrum von 52 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum von 52 (CCl_4, ν_{max}, cm^{-1}): 3060, 3020, 2920, 2850, 1625, 890, 870

MS-Spektrum von 52: m/e(%): [illegible]

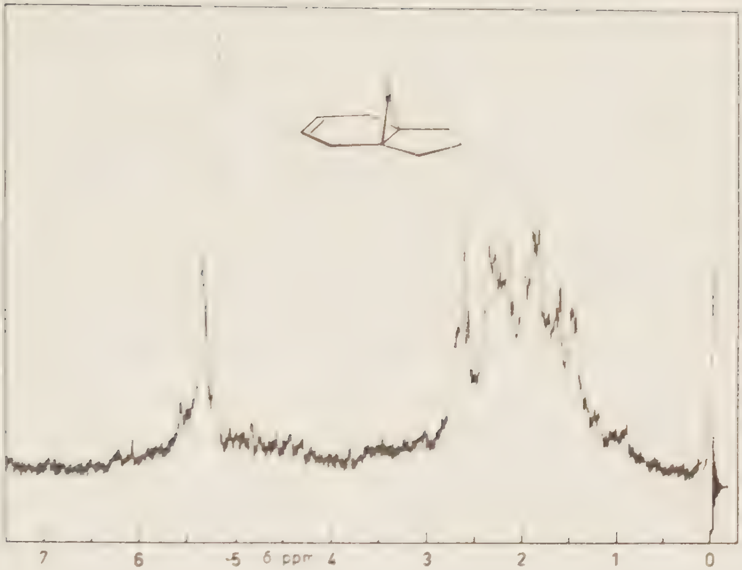


Abb. 36: ^{1}H-NMR-Spektrum von 51 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

[illegible] ^{1}H-NMR-Spektrum [illegible] im wesentlichen aus nur einem Isomeren der Mischung von 48.
^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes (CCl_4, 60 MHz, δ ppm):

1,[illegible] (s); 2,27 (s); 1,1 - 2,4 (m); 5,43 (s, [illegible])

[illegible] ^{1}H-NMR-Spektrum [illegible] syn-1[illegible]-Brom-10-methyltricyclo[4.3.[illegible].0^{1,6}][illegible]-3-en (syn-48) bezeichnen. [illegible] δ = [illegible] und δ = [illegible] ppm [illegible]. Diese kann man nachträglich als anti-10-Brom-10-methyltricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,[illegible]-dien ([illegible]) [illegible].

10-Methylentricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-2-en (52), 10-Methylentricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en (51)

1,4 g (6,2 mmol) Bromid 48 und 1,4 g (12,5 mmol) Kalium-tert-butylat in 10 ml trockenem Dimethylsulfoxid läßt man analog der Darstellung von 25 reagieren.

Ausbeute: 220 mg (24%) Gemisch (52 + 51)

GC-Bedingungen: OV 225 Stahlkapillarsäule, 90°C, 50 m;
52, 46,4% (t_R=13 min); 51, 53,6% (t_R=15 min)

Reaktion von 52 + 51 mit NBS

200 mg (1,37 mmol) Olefingemisch, 246 mg (1,37 mmol) N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Benzoylperoxid kocht man unter Rühren in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 Std. Nach Filtration der erkalteten Lösung engt man im Vakuum bei 0°C ein.

Rückstand: 110 mg

^{1}H-NMR- und GC-Analyse identifizieren den Rückstand als 10-Methylentricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en.

GC-Bedingungen: OV 225 Stahlkapillarsäule, 90°C, 50 m;
52, 9,1% (t_R=13 min); 51, 90,9% (t_R=15 min)

Reaktion von 26, 33 mit DDQ

160 mg (1 mmol) Olefingemisch und 227 mg (1 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon kocht man 5 Std. unter Rückfluß in 5 ml trockenem Dioxan. Man setzt 10 ml Pentan zu und filtriert vom schwarzen, körnigen Rückstand ab. Das farblose Filtrat

wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Eindampfen der Lösung im Wasserstrahlvakuum bei 0°C hinterläßt keinen Rückstand. Der schwarze Rückstand der Reaktionslösung ist etwas in Chloroform löslich. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt keine definierte Verbindung an.

anti-10-Brom-10-methyltricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien (53)

4,16 g (18,3 mmol) Bromid 48, 4,94 g (22,1 mmol) N-Bromsuccinimid in 65 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt man mit einer Spatelspitze Benzoylperoxid und kocht unter Argon 2 Std. unter Rückfluß. Dabei entwickelt sich Bromwasserstoff, der aus einer Silbernitrat-Lösung im Blasenzähler gelbes Silberbromid ausfällt. Nach Abkühlen der Reaktion filtriert man vom N-Succinimid ab und wäscht die organische Phase dreimal mit Natriumthiosulfat-Lösung. Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen der Lösung im Vakuum hinterläßt einen dunkelblauen Rückstand. Der Rückstand wird über eine 20 cm Kieselgel-Säule filtriert, wobei alles unterhalb der blauen Zone mit Hexan eluiert wird.

Ausbeute: 1,8 g (43,7%)

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 17, S.54

MS-Spektrum: m/e(%): 226(M^+,2), 224(M^+,1), 145(100), 128(22), 117(43), 105(25), 91(40), 79(9), 77(14), 67(4), 65(10), 63(9), 51(14), 41(11), 39(19).

Der blaue Rückstand wird nicht näher untersucht. Aufgrund des MS-Spektrums kann man lediglich auf ein Dibromid schließen, das jedoch nicht das gewünschte Bromierungsprodukt ist.

(m/e(%): 309(1), 307(2), 305(1) M^+)

syn-10-Methyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]deca-2,4-dien (54)

Eine Lösung von 4,67 g (20,8 mmol) Bromid 53 und 4,85 g (43,3 mmol) Kalium-tert-butylat in 40 ml Dimethylsulfoxid wird unter Argon bei 70°C 2 Tage gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkondensation des Rohproduktes erhält man 720 mg einer klaren, farblosen Substanz.

Das Gemisch wird auf einer Dinitril-Säule vollständig aufgetrennt, und die Komponenten werden spektroskopisch charakterisiert bzw. mit bekanntem Material identifiziert.

GC-Bedingungen: Dinitril, 90°C, 2 m, 10%; 54, 72,7% (t_R=12,0 min); Rest, 13,5% (t_R=16 min); 53, 13,8% (t_R=55 min)

^{1}H-NMR-Spektrum von 54: s. Abb. 18, S.55

IR-Spektrum von 54 (CCl_4, ν_{max}, cm^{-1}): 3050, 3020, 2990, 2950, 2910, 2850, 1445, 1380

MS-Spektrum von 54: m/e(%): 146(M^+,28), 131(100), 117(67), 91(40), 77(11), 65(13), 43(17), 39(19)

Das Produkt mit der Retentionszeit t_R=16,0 min besteht nach Untersuchung mit einer Glaskapillarsäule (Squalan K 35 / 100°C) zu 61,8% aus Indan. Der Rest (39,2%) ist ein Gemisch aus 10 Komponenten.

Dehydrobromierungsversuche von anti-10-Brom-10-methyltricyclo-[4.3.1.$0^{1,6}$]deca-2,4-dien (53)

Methode A: 225 mg (1 mmol) Bromid 53 und 2 mmol Base in 5 ml Lösungsmittel werden zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt bzw.

bei geeigneter tiefer Temperatur gerührt.

Methode B: 225 mg (1 mmol) Bromid 53 in 2 ml Lösungsmittel werden zu der Base (2mmol) bei 130°C/10 mm Hg getropft und die Reaktionsprodukte bei -196°C auskondensiert.

Methode C: 225 mg (1 mmol) Bromid 53 werden in 5 ml Lösungsmittel auf 80°C erwärmt und 2 mmol Base werden schnell zugesetzt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich mit Wasser und Pentan. Die Produkte werden gaschromatographisch und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 16: Eliminierungsversuche von 53

Base/Lösungsmittel	Hauptprodukt	Methode
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en/Tetrahydrofuran	52	A
[illegible]	52	A
[illegible]	52	A
[illegible]	52, Spur [illegible]	A
Kalium-tert-butylat/Dimethylsulfoxid/18-Krone-6	52, Spur [illegible]	A
Kalium-tert-butylat/ Tetraglyme	52, 54, Spur [illegible]	A
Kaliumhydroxid/Tetraglyme	Spur 54, Indan	A
2,6-Lutidin	53, Spur 54	B
Chinolin	53, Spur 54	C

Die Analyse basiert hauptsächlich auf den ^{1}H-NMR-Spektren der Rohprodukte, in denen das Fehlen der exo-Methylenprotonen, die bei δ = 4 - 5 ppm erwartet werden sollten, als Beweis für das Nichtvorhandensein der Verbindung 49 anzusehen ist.

Basische Isomerisierung von 27

500 mg (4,16 mmol) 4,7-Dihydroindan, 562 mg (5 mmol) Kalium-tert-butylat werden in 5 ml Dimethylsulfoxid (trocken) über Nacht unter Argon bei 50°C gerührt. Nach Zusatz von 30 ml Wasser, extrahiert man die Reaktionsmischung mit 10 ml Pentan dreimal, wäscht die Pentanphasen mit insgesamt 100 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Wasserstrahlvakuum bei 0°C ein.

Rückstand: 0,4 g

Die Auftrennung des entstandenen Gemisches auf einer Dinitril-Säule 2 m, 10%, 80°C ergibt folgende Kohlenwasserstoffe:

4,7-Dihydroindan (27)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem des Ausgangsmaterials.

4,5-Dihydroindan (42)

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, TMS, 60 MHz, δ ppm): 1,2 - 2,8 (m,8H); 5,4 - 5,8 (m,1H); 6,16 (d,1H)

5,6-Dihydroindan[103]

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, TMS, 60 MHz, δ ppm): 1,2 - 2,8 (m,8H) 5,41 (s,breit,2H)

[illegible]

^{1}H-NMR-Spektrum ist identisch mit authentischem Material.

N-Phenyl-triazolindionaddukte werden durch Zugabe von festem N-Phenyl-triazolindion (TDO) in die NMR-Lösung der Kohlenwasserstoffe erhalten.

TDO-Addukt von 4,5-Dihydroindan:

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,2 - 3,4 (m, 10H); 4,9 (s, breit, 1H); 6,4 (d, breit, 1H); 7,4 (m, verfälscht durch überschüssiges TDO)

TDO-Addukt von 5,6-Dihydroindan:

^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 1,2 - 2,8 (m, 10H); 5,1 (m, 2H); 7,4 (m, verfälscht durch überschüssiges TDO)

100 mg des überkondensierten Rohproduktes der basischen Isomerisierung von 27 werden mit 554 mg (2,4 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon unter Argon in 10 ml Benzol 5 Std. aufgekocht. Filtration über Aluminiumoxid und Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur hinterläßt 90 mg Indan, wie die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt.

4,5,6,7-Tetrahydroindan (40)

18,9 g (0,16 mol) Indan werden reduziert mit einer Mischung aus 100 ml Ethylamin und 100 ml Dimethylamin und 4,62 g (0,66 mol Lithium das in kleinen Portionen bei 0°C zugegeben wird. Nach 6 Std. Rühren bei 0°C werden die Amine bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Wasser hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wird ausgeethert und die Extrakte mit 2 n HCl und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ destil-

iert man und erhält 13 g rohes $\underline{\underline{40}}$.

Sdp_{15}: 58°C

Eine Lösung von Diisoamylboran in Tetrahydrofuran wird hergestellt durch Zugabe von 7,3 g frisch destilliertem BF_3-Etherat in 15 ml Tetrahydrofuran zu einer gekühlten Mischung aus 1,40g $NaBH_4$ und 6,9 g 2-Methyl-2-buten in 70 ml Tetrahydrofuran. 13 g rohes $\underline{\underline{40}}$ wird zugegeben und die Lösung 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 25 ml Wasser hydrolysiert und mit 15 ml 30%igem H_2O_2 und 15 ml 3 m NaOH in 5 Std. bei 45°C oxidiert. Die organische Phase wird mit NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 6,2 g (30,8%)

Sdp_{15}: 56°C

10-Bromtricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en ($\underline{\underline{55}}$)

Zu 20 g (68,5 mmol) Dibromid $\underline{\underline{28}}$ tropft man 20 g (68,8 mmol) Tri-n-Butylzinnhydrid unter Rühren zu, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmt. Nach ungefähr 3 Std. destilliert man das Produkt über eine Zincke-Apparatur im Hochvakuum ab.

Ausbeute: 12,6 g (86,4%)

$Sdp_{0,5}$: 58 - 64°C

10-Cyanotricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]dec-3-en ($\underline{\underline{56}}$)

Die gerührte Lösung von 12,6 g (59,2 mmol) Bromid $\underline{\underline{55}}$ und 11,1g (62,0 mmol) $Cu_2(CN)_2$ in 70 ml Hexamethylphosphortriamid ($[(CH_3)_2N]_3PO$) wird schnell auf 160°C (Ölbad vorheizen) er-

hitzt. Man gibt eine Spatelspitze Benzoylperoxid hinzu und erhitzt die Mischung 3 Tage bei 160°C. Die Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zum Rückstand werden 20 ml frisches HMPT gegeben und nochmals destilliert. Den Vorgang wiederholt man einmal. Die vereinigten Destillate werden mit 100 ml Ether und 200 ml Wasser versetzt. Nach Waschen der organischen Phase mit dreimal 200 ml Wasser und Trocknen über $MgSO_4$ engt man im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert den Rückstand im Hochvakuum.

Ausbeute: 7,1 g (75,5%)

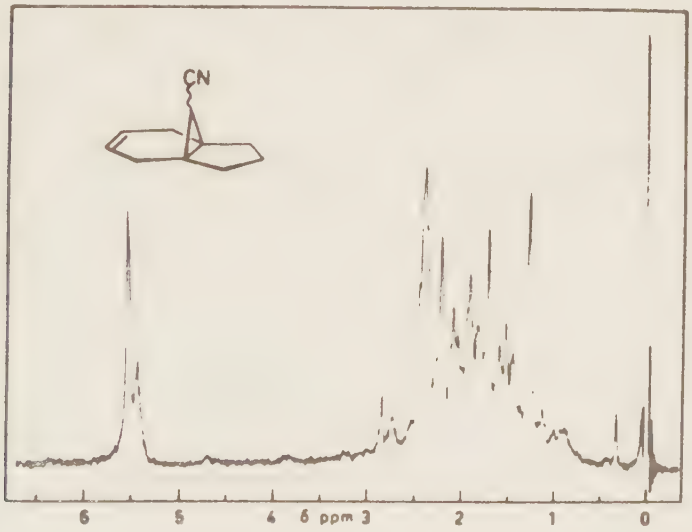


Abb. 37: ^{1}H-NMR-Spektrum von 56 (syn/anti-Gemisch), (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 3030, 2900, 2234, 1640, 700

MS-Spektrum: m/e(%): 159(M^+,2), 158(3), 134(28, 117(42), 105(29), 91(100), 79(26), 77(21), 67(7),

65(13), 63(7), 51(13), 41(20), 39(23)

3,4-Dibrom-10-cyanotricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]decan (57)

Zu 7,09 g (44,6 mmol) Nitril 56 in 100 ml Methylenchlorid tropft man bei -30°C unter Argon und Rühren 7,15 g (44,7 mmol) Brom in 100 ml Methylenchlorid so zu, daß die Lösung dauernd entfärbt wird. Die schwach gelbe Reaktionsmischung wird im Wasserstrahlvakuum eingedampft und das gelbliche Pulver zur Weiterverarbeitung benutzt.

Ausbeute: 14,05 g(98,8%)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 60 MHz, δ ppm): 1,0 - 3,0 (m, 11H); 3,8 - 4,5 (m, 2H)

syn-10-Cyanotricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]deca-2,4-dien (58)

Man rührt die Lösung von 14,05 g (44,0 mmol) Dibromid 57 und 13,51 g (120,5 mmol) Kalium-tert-butylat in 100 ml trockenem Dimethylsulfoxid unter Argon 24 Std. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 200 ml Wasser extrahiert man das Reaktionsgemisch mit insgesamt 100 ml Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 810 mg (11,7%)

Smp: 121°C

MS-Spektrum: m/e(%): 157(M^+,39), 129(100), 117(95), 102(17), 91(14), 77(13), 63(14), 51(17), 39(23), 28(31)

^{1}H-NMR-Spektrum: s.Abb. 19, S.57

syn-10-Aminomethyltricyclo[4.3.1.$0^{1,6}$]deca-2,4-dien (59)

Zu 323 mg (8,5 mmol) Lithiumalanat in 4 ml trockenem Ether tropft man bei 0°C unter Argon eine Lösung aus 810 mg (5,2 mmol) Nitril 58 in 10 ml Ether und einer Spur Tetrahydrofuran innerhalb von 10 min unter Rühren zu. Man läßt 30 min nachrühren und setzt anschließend unter Eiskühlung gerade so viel Wasser zu, daß sich keine wäßrige Phase sondern nur ein körniger Niederschlag bildet. Die Lösung wird über Celite abfiltriert und nach Trocknen über Kaliumcarbonat im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Argon belüftet und unter Schutzgas aufbewahrt.

Ausbeute: 640 mg (77%)

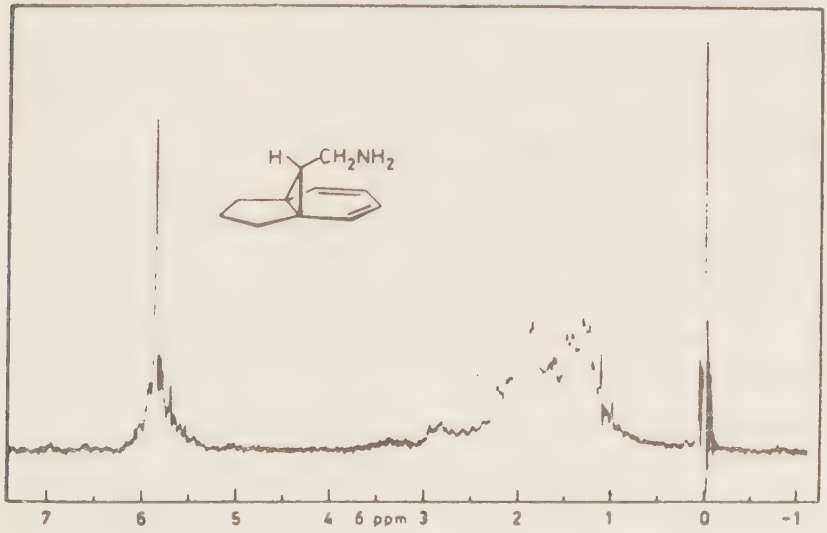


Abb. 38: ^{1}H-NMR-Spektrum von 59 (CCl_4, TMS, 60 MHz)

IR-Spektrum (CCl_4, ν_{max}, cm^{-1}): 3380, 3300, 3030, 2960, 2930, 2860, 1640, 1445

MS-Spektrum: m/e(%): 161(M^+,1), 144(1), 131(100), 117(8), 115(11), 105(3), 91(23), 77(5), 31(18), 30(1)

Jodmethylat (60)

Eine Lösung aus 320 mg (2 mmol) Amin 59, 2,05 g (14,3 mmol) Methyliodid, 760 mg (5,5 mmol) Kaliumcarbonat in 4 ml Methanol wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur unter Argon im verschlossenen Kolben gerührt. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum kocht man den Rückstand in 10 ml Chloroform auf und filtriert die heiße Lösung. Der Rückstand wird mehrmals mit einigen Millilitern heißen Chloroforms gewaschen und die vereinigten Filtrate im Wasserstrahlvakuum eingedampft.

Ausbeute: 550 mg (82,6%)

Smp: 239°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR-Spektrum: s. Abb. 39, S.122

Versuch des Hofmann-Abbaus von 60

950 mg (4,1 mmol) alkalifrei gewaschenes Silberoxid und 550 mg (1,64 mmol) Jodmethylat 60 werden 1 Std. in 5 ml Wasser bei 70°C gerührt. Nach Filtration der Mischung rührt man den Rückstand nochmals mit 5 ml Wasser 20 min bei 70°C und filtriert anschließend. Die Filtrate werden nun zunächst im Wasserstrahlvakuum konzentriert und bei 70 - 180°C im Hochvakuum pyrolysiert, wobei alles in einer mit Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert. Nach Belüftung spritzt man die Überziehbrücke

mit 100 µl $CDCl_3$ aus und trennt die organische Phase mit einer Spritze von gebildeten Wasser ab.

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 80 MHz - Fourier-Transform, δ ppm):

1,3 - 2,6 (m, 15H); 2,28 (s); 5,95 (s, 4H)

Die einzige aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum identifizierbare Verunreinigung ist Indan, das 11% neben dem Hauptprodukt ausmacht.

Nach Schütteln der NMR-Lösung mit 100 µl 10%iger wäßriger HCl ergibt sich folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 80 MHz - Fourier-Transform, δ ppm): 1,4 - 2,5 (m); 2,68 (d, J = 5 Hz); 2,85 (m); insgesamt 16H; 6,05 (s, 4H)

Schütteln dieser neu erhaltenen NMR-Lösung mit 100 µl 10%iger wäßriger NaOH erzeugt eine Substanz, deren ^{1}H-NMR-Spektrum wiederum identisch ist mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum der Pyrolysenprobe. Aus den Spektren und dem chemischen Verhalten der Proben gegenüber Säure und Base ergibt sich für das Produkt des Hofmann-Abbaus die Struktur eines tertiären Amin 61, dessen Umsatz mit Methyliodid das bekannte Jodmethylat 60 ergeben sollte. Fügt man der Pyrolysenlösung 5 µl Methyliodid zu und läßt sie einen Tag bei Raumtemperatur stehen, so fällt ein feiner Niederschlag aus. Das 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Lösung stimmt mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Jodmethylats 60 überein.

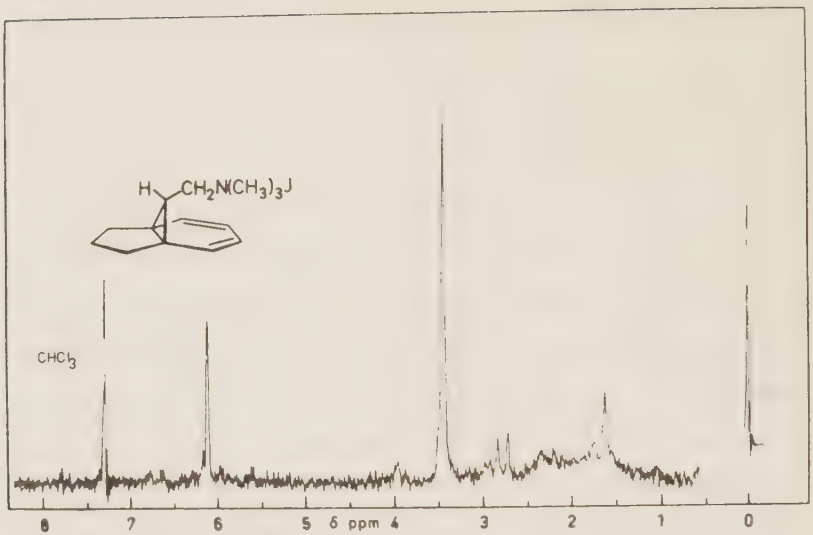


Abb. 39: ^{1}H-NMR-Spektrum von 60 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.$0^{1,6}$]deca-3,8-dien

In einer auf -30°C gekühlten Lösung von 77,9 g (0,6 mol) Isotetralin in 750 ml absolutem Ether werden 85 g (0,75 mol) Kalium-tert-butylat suspendiert. Innerhalb von 20 min tropft man unter Rühren 152 g (0,6 mol) Bromoform zu, rührt 1 Std. bei -30°C nach und läßt auftauen. Nach Hydrolyse mit 500 ml Eiswasser, ethert man die wäßrige Phase aus, wäscht die organischen Phasen neutral und trocknet über $MgSO_4$. Nach Konzentrieren im Wasserstrahlvakuum destilliert man den Rückstand bei 0,4 mm Hg, wobei die Fraktion von 114 - 140°C aufgefangen und aus Methanol, Ethanol, Essigester zweimal umkristallisiert wird.

Ausbeute: 42,6 g (23,7%)
Smp: 123°C (Lit.: 124 - 125°C)

11-Brom-11-methyltricyclo[4.4.1.$0^{1,6}$]deca-3,8-dien

Zu 15,2 g (50 mmol) Dibromid (s.o.) in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran läßt man unter Argon bei -65°C innerhalb von 30 min 35 ml einer 1,6 molaren Lösung (56 mmol) n-Butyllithium in Hexan eintropfen. Die rötliche Lösung wird nach 30 min Rühren mit 6,25 ml (14,2 g, 100 mol) Methyliodid tropfenweise versetzt. Nach 1 Std. Rühren läßt man auftauen und extrahiert je dreimal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die Waschwasser zieht man mit 100 ml Ether aus und trocknet die organischen Phasen über $MgSO_4$. Nach Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum kristallisiert man zweimal aus siedendem Methanol um.
Ausbeute: 5,4 g (45,2%)
Smp: 55 - 56°C (Lit.: 57 - 58°C)

11-Methylen-1,6-methano[10]annulen (63)

3,88 g (16,2 mmol) Bromid (s.o.), gelöst in 50 ml absolutem Dioxan, werden mit 1 Tropfen Eisessig und 8,1 g (35,7 mmol) DDQ 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die schwarzbraune, abgekühlte Lösung wird mit 100 ml Pentan aufgenommen und viermal mit je 20 ml 10%iger Natronlauge geschüttelt. Nach Extraktion der Waschwasser mit 20 ml Pentan und Trocknen der Phasen über Magnesiumsulfat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der

Rückstand chromatographiert (SiO_2/Hexan). Die letzten Fraktionen enthalten Produkt, das dreimal aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,3 g (52%)

Smp: 85°C (Lit.: 85 - 86°C)

Reaktion von 53 mit DDQ

Man kocht 1 g (4,15 mmol) Bromid 53 und 2,72 g (12 mmol) DDQ 5 Std. in 40 ml absolutem Dioxan unter Argon. Die Aufarbeitung ergibt nur unumgesetztes Ausgangsmaterial (^{1}H-NMR-Spektrum).

Fragmentierung von 25

Die Thermolyse von 25 wird in der von SCHMIDT[39] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Dazu spritzt man jeweils 20 µl einer 10%igen Lösung von gaschromatographisch gereinigtem 25 in Hexan in den konditionierten 20l-Pyrexkolben ein (Konditionierungsmittel, Hexamethyldisilazan, 25). Die Thermolyse wird über den Temperaturbereich von 380 - 420°C verfolgt. Die Zusammensetzung des Thermolysates wird durch gaschromatographische Analyse der vollständig auskondensierten Probe bestimmt.

GC-Bedingungen: OV 225, Stahlkapillarsäule, 50 m, 100°C;

25 (t_R=12,4 min), 40 (t_R=8,8 min)

Die Massenbilanz, durchgeführt bei 400°C, ist besser als 90% und wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Der gaschromatographische molare Faktor zwischen 25 und 40 wird unter den angegebenen GC-Bedingungen durch analysengenaue Einwaagen von

$\underline{\underline{25}}$ und $\underline{\underline{40}}$ zu $\underline{\underline{25}}/\underline{\underline{40}}$ = 1,70 bestimmt, mit dem die Flächenprozente korrigiert werden und die nachfolgenden Produktverteilungen liefern. Aus $\ln[\underline{\underline{25}}]_{t=0} - \ln[\underline{\underline{25}}]_t = k \cdot t$ und $([\underline{\underline{25}}] + [\underline{\underline{40}}])_t = ([\underline{\underline{25}}] + [\underline{\underline{40}}])_{t=0} = 100\%$ ermittelt man k durch die Methode der kleinsten Quadrate[104], aus der sich die Fehler als Standardfehler der Mittelwerte ergeben. E_a ermittelt man mit der gleichen Methode aus der Temperaturabhängigkeit der k-Werte.

Zur Identifizierung der Produkte thermolysiert man 150 µl $\underline{\underline{25}}$ in Substanz bei 400°C unter Gasphasenbedingungen und kondensiert das flüchtige Produkt $\underline{\underline{41}}$ in eine Br_2/CCl_4-Lösung bei -78°C. Das entstandene 1,1,2,2-Tetrabrompropan wird spektroskopisch charakterisiert.
^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4, 60 MHz, δ ppm): 2,62 (s, 3H); 6,0 (s,1H)
Durch Kondensation von $\underline{\underline{41}}$ in eine CCl_4-Lösung bei -78°C und schnelles Messen des ^{1}H-NMR-Spektrums wird die Existenz von Propin durch ein Singulett bei δ = 1,8 ppm im NMR angezeigt. Aus dem Kondensat der Thermolyse wird $\underline{\underline{40}}$ gaschromatographisch abgetrennt und durch Vergleich mit den IR- und ^{1}H-NMR-Spektren sowie MS-Spektren des Literaturpräparates[33] als 4,5,6,7-Tetrahydroindan erkannt.

Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Prozentzahlen ergeben sich jeweils als Mittelwerte aus fünf gaschromatographischen Analysen einer Probe.

Tab. 17: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 25 bei 380,07°C

t [s]	25 [%]	40 [%]
0	100,00	0,00
52380	59,35	40,65
80700	44,18	55,82
166500	20,72	79,28
403500	3,47	96,53

$k = (8,21 \pm 0,29) \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

Tab. 18: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 25 bei 390,00°C

t [s]	25 [%]	40 [%]
0	100,00	0,00
7800	82,93	17,07
34800	47,73	52,27
74700	24,85	75,17

$k = (1,85 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 19: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 25 bei 400,12°C

t [s]	25 [%]	40 [%]
0	100,00	0,00
7200	79,49	20,51
13980	61,48	38,52
14400	59,02	40,98
21420	46,86	53,14
28400	35,83	64,17

$k = (3,64 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 20: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 25 bei 410,07°C

t [s]	25 [%]	40 [%]
0	100,00	0,00
3600	76,26	23,74
7200	58,24	41,76
12080	38,08	61,92
14540	33,26	66,74

$k = (7,74 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 21: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 25 bei 420,23°C

t [s]	25 [%]	40 [%]
0	100,00	0,00
2340	68,16	31,84
3480	62,01	37,99
6000	38,47	61,53
9000	25,07	74,93
14700	12,85	87,15

$k = (1{,}41 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$E_a = (63{,}8 \pm 1{,}4)$ kcal/mol

$A = (1{,}9 \pm 1{,}9) \cdot 10^{16}\ s^{-1}$

Racemisierung von optisch aktivem 25

Proben von 50 - 150 µl optisch aktivem 25 werden, wie in Kap. 4.1.2. beschrieben, thermolysiert. Nach gaschromatographischer Abtrennung von 25 aus der Thermolysemischung (Bedingungen siehe optische Aktivierung) wird der Drehwert von 25 in einer auf 25°C thermostatisierten 25 µl Küvette (l = 1 cm) in Substanz polarimetrisch gemessen. Dazu werden nach Einstellung des Drehwertes im Abstand von 10 Sekunden 12 Werte für jede benutzte Wellenlänge abgelesen. Die Mittelwerte der 12 Ablesungen werden um die Eigendrehung der Küvette (gemessen gegen Cyclohexan) korrigiert und sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird für jede

Wellenlänge das Verhältnis von Ausgangsdrehwert und Drehwert nach entsprechender Thermolysezeit ($[\alpha]_{t=0}/[\alpha]_t$) gebildet, deren Mittelwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Gleichung (4) S.38 für eine Gerade durch den Koordinatenursprung die in Tab. 5 S.38 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten liefern. E_a ergibt sich aus der linearen Regression der ARRHENIUS-Gleichung[104].

Tab. 22: Drehwert $[\alpha]$ von **25** nach Thermolyse bei 380,07°C in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge

t [s] \ λ [nm]	579	546	435	404	365	334
0	3,89	4,51	8,48	10,71	15,32	21,87
21960	2,99	3,48	6,57	8,33	12,03	16,91
55200	1,87	2,16	4,12	5,25	7,64	11,22
90000	1,22	1,41	2,69	3,44	5,04	6,74

$k = (6,38 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

Tab. 23: Drehwert $[\alpha]$ von **25** nach Thermolyse bei 390,00°C in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge

t [s] \ λ [nm]	579	546	435	404	365	334
0	3,89	4,51	8,48	10,71	15,32	21,87
19320	2,99	3,47	6,54	[illegible]	[illegible]	[illegible]
23520	2,20	2,53	4,81	6,15	[illegible]	
46740	1,27	1,48	2,80	3,50	5,25	

$k = (1,152 \pm 0,00[illegible]) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 24: Drehwert [α] von 25 nach Thermolyse bei +00,25°C in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge

λ [nm] / t [s]	579	546	435	404	365
0	3,89	4,51	8,48	10,71	15,32
6560	2,97	3,51	6,53	8,23	11,87
20580	1,53	1,79	3,41	4,34	6,38
28020	1,14	1,31	2,52	3,22	4,83

$k = (2{,}17 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 25: Drehwert [α] von 25 nach Thermolyse bei +10,0°C in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge

λ [nm] / t [s]	579	546	435	404	365	334
0	3,89	4,51	8,48	10,71	15,32	21,87
3300	3,00	3,48	6,63	8,41	12,48	17,61
6300	2,27	2,64	5,02	6,39	9,40	
11040	1,36	1,80	3,45	4,42	6,60	

$k = (4{,}03 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 26: Drehwert [α] von 25 nach Thermolyse bei 420,0°C in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge

λ [nm] / t [s]	578	546	436	404	365
0	3,89	4,51	8,48	10,71	15,32
1800	2,98	3,45	6,57	8,40	12,42
3975	2,16	2,50	4,85	6,19	9,25
7800	1,17	1,38	2,68	3,46	5,31

$k = (7{,}27 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_a = (54{,}8 \pm 0{,}5)$ kcal/mol

$A = (1{,}4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{13}\ s^{-1}$

Thermolyse von E/Z-12

Jeweils 20 µl einer 10%igen Lösung aus 12 in Hexan werden bei 380°C unter Inertgas thermolysiert (Apparatur siehe Kap.4.1.). Dabei entsteht das 2-Methylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (14), das mit authentischem Material identifiziert wird. Nebenprodukte werden nicht beobachtet. Ein Peak kurz vor dem Lösungsmittelpeak im Gaschromatograph zeigt Propin an. In Tab. 10 S.45 ist die Abnahme von 12 gegen einen Standard (trans-Dekalin) aufgelistet.

GC-Bedingungen: OV 225, Stahlkapillarsäule, 50 m, 90°C;

12 (t_R=11,5 min); 14 (t_R=6,5 min); trans-Dekalin (t_R= 9,0 min)

Nach $\ln 100 - \ln [\underline{\underline{12}}]_t = k \cdot t$ werden aus Tab. 10 S.45 vier Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, deren Mittelwert sich zu $k = 1{,}7 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ ergibt.

Thermolyse von $\underline{\underline{26}}$

20 µl einer 1%igen Lösung von $\underline{\underline{26}}$ in Hexan werden in der in Kap. 4.1. beschriebenen Apparatur thermolysiert. Die Produkte werden auskondensiert und auf einer Squalan-Glaskapillarsäule analysiert. Die Thermolyse von $\underline{\underline{26}}$ liefert Indan, das durch Zumischen von authentischem Material und Analyse auf zwei Säulen (OV 225, Squalan) identifiziert wird. Die Summe der Nebenprodukte beträgt in allen Thermolysen zwischen 2 - 5%. Propin gibt sich nur durch einen Peak vor dem Lösungsmittelpeak im Gaschromatographen zu erkennen.

20 µl einer 1%igen Lösung von $\underline{\underline{27}}$ in Hexan werden bei 380°C 6,58 Std. im statischen System thermolysiert. Das Kondensat besteht praktisch nur aus Indan, das wie oben beschrieben identifiziert wird.

GC-Bedingungen: OV 225, Stahlkapillarsäule, 50 m, 90°C;
$\underline{\underline{26}}$ (t_R=18min); Indan (t_R=19,8min); $\underline{\underline{27}}$ (t_R=15,1min)
Squalan K40, 50 m, 100°C; $\underline{\underline{26}}$ (t_R=9,4min); Indan (t_R=6,04min); $\underline{\underline{27}}$ (t_R=6,4min)

Thermolyse von 33

Injektorthermolyse:

2 µl 33 werden bei 360°C Injektortemperatur im Gaschromatographen thermolysiert.

GC-Bedingungen: DC 200, 2 m, 10%, 80°C; 33, 36,4% (t_R=8,5 min); Produkte, 63,6% (t_R=11,5 bis 32 min)

In der Produktsumme sind mindestens fünf verschiedene Produkte enthalten, die nicht näher identifiziert werden.

Statisches System:

20 µl einer 1%igen Lösung von 33 in Hexan werden in der in Kap. 4.1. beschriebenen Apparatur bei 206°C thermolysiert. Nach Auskondensieren der Produkte erfolgt die gaschromatographische Analyse auf der Stahlkapillarsäule OV 225, 50 m, 110°C; 33 (t_R=9,25 min) (s. Tab. 12, S.48). Die Produktsumme besteht mindestens aus 9 nicht weiter identifizierten Produkten, deren Retentionszeiten zwischen 18,5 und 75 min liegen (s.o.). Durch Zumischen von 42 zum Pyrolysat wird sichergestellt, daß kein 42 bei der Thermolyse enstanden ist. Die Thermolyse von 42 bei 206°C, unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wie bei 33, ergibt nur unverändertes Ausgangsmaterial.

GC-Bedingungen: OV 225, Stahlkapillarsäule, 50 m, 110°C; 42 (t_R=7,5 min); Squalan-Glaskapillarsäule, 50 m, 100°C; 42 (t_R=6,9 min)

Fragmentierung von $\underline{\underline{63}}$

Die Fragmentierung von $\underline{\underline{63}}$ wird im statischen Gasphasenthermolysesystem mit unmittelbar angeschlossenem gaschromatographischen Analysensystem durchgeführt [105]. Es werden jeweils 200µl einer 1%igen Lösung von $\underline{\underline{63}}$ in n-Octan eingesetzt. Die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials gegen einen Standard (n-Tetradecan), über einen Temperaturbereich von 260 - 340°C verfolgt, ist in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt. Aus diesen ermitteln sich die Geschwindigkeitskonstanten nach $\ln[\underline{\underline{63}}]_t = \ln[\underline{\underline{63}}]_{t=0} - k \cdot t$ durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate [104]. E_a ergibt sich dann durch lineare Regression der ARRHENIUS-Gleichung.

GC-Bedingungen: DC 550, 2%, 1,5 m, 170°C; C_2H_2 (t_R=0,6 min); Naphthalin (t_R=2,25 min); n-Tetradecan (t_R=2,95 min); $\underline{\underline{63}}$ (t_R=4,62 min)

Tab. 27: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{63}}$ bei 298,16°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
3200	93,30	6,70
11500	76,83	23,17
15500	69,90	30,10
21100	61,63	38,37
27000	53,65	46,35
27400	52,65	47,35
37800	42,06	57,94
80400	15,27	84,73
87900	12,67	87,33
101100	8,71	91,29
107000	7,88	92,12
111800	6,93	93,07

$k = (2,39 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 25: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 62 bei 267,82°C

t [s]	62 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
3200	85,93	14,07
5200	77,49	22,51
7200	70,92	29,08
10700	58,87	41,13
14100	49,92	50,08
17600	42,01	57,99
22000	33,50	66,50
25900	27,80	72,20
30400	22,31	77,69
42800	12,15	87,85

$k = (4,94 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tab. 29: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 63 bei 279,49°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
700	91,56	8,44
1500	83,21	16,79
2100	77,62	22,38
3600	63,52	36,48
5000	53,68	46,32
6100	46,92	53,08
8700	33,91	66,09
10900	25,45	74,55
14700	16,07	83,93
16300	13,11	86,89

$k = (1{,}248 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tab. 30: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{63}}$ bei 290,49°C

t [s]	$\underline{\underline{63}}$ [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

$k = (2,3 \pm [illegible]) \cdot 10^{-[illegible]}\ s^{-1}$

Tab. 31: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{63}}$ bei 298,51°C

t [s]	$\underline{\underline{63}}$ [%]	Produkte [%]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

$k = [illegible] \pm [illegible] \cdot 10^{-[illegible]}\ s^{-1}$

Tab. 32: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 63 bei 306,64°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
350	71,44	28,56
700	50,27	49,73
1050	35,29	64,71
1400	24,15	75,85
1750	17,05	82,59
2100	11,75	88,25
2450	8,61	91,39

$k = (1,014 \pm 0,007) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tab. 33: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 63 bei 317,39°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
320	56,58	43,42
640	31,71	68,29
960	17,71	82,29
1280	9,89	90,11
1600	5,39	94,61

$k = (1,823 \pm 0,009) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tab. 34: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 63 bei 327,45°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
320	32,93	67,07
640	10,91	89,09
1000	2,99	97,01

$k = (3{,}51 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tab. 35: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 63 bei 336,48°C

t [s]	63 [%]	Produkte [%]
0	100,00	0,00
420	14,62	85,38
640	1,96	98,04

$k = (5{,}94 \pm 1{,}15) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$E_a = (45{,}6 \pm 0{,}2)$ kcal/mol

$A = (1{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{14}\ s^{-1}$

10. Literaturverzeichnis

1) E.F.Ullman, J.Am.Chem.Soc., 82, 505 (1960)

2) W.v.E.Doering, H.D.Roth, Tetrahedron, 26, 2825 (1970)

3) W.v.E.Doering, L.Birladeanu, Tetrahedron, 29, 499 (1973)

4) M.J.S.Dewar, J.S.Wasson, J.Am.Chem.Soc., 93, 3081 (1971)

5) W.Hehre, L.S.Salem, M.R.Willcott, J.Am.Chem.Soc., 96, 4328 (1974)

6) D.R.Yarkony, H.F.Schaefer, III, J.Am.Chem.Soc., 96, 3754 (1974)

7) J.H.Davis, W.A.Goddard, J.Am.Chem.Soc., 98, 303 (1974)

8) a) W.R.Roth, G.Wegener, Angew.Chem., 87, 777 (1975)
b) G.Wegener, Dissertation, Bochum 1977

9) J.J.Gajewski, S.K.Chou, J.Am.Chem.Soc., 99, 5696 (1977)

10) R.B.Cundall, "Progress in Reaction Kinetics", Bd.2, S.165ff Pergamon Press, Oxford, 1964

11) K.B.Wiberg, R.A.Fenoglio, J.Am.Chem.Soc., 90, 3395 (1968)

12) K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, J.Am.Chem.Soc., 94, 7396 (1972)

13) L.A.Paquette, Topics Curr.Chem., 79, 41 (1979)

14) E.Vogel, Chem.Ber., 85, 25 (1952)

15) a) S.Dev, C.Rai, J.Ind.Chem.Soc., 33, 703 (1956)
b) S.Dev, C.Rai, J.Ind.Chem.Soc., 34, 169 (1957)

16) E.J.Corey, E.Block, J.Org.Chem., 34, 1233 (1969)

17) P.Heimbach, Angew.Chem., 85, 1035 (1973)

18) P.Heimbach, H.Hey, Angew.Chem., 82, 550 (1970)

19) a) S.Moon, C.R.Ganz, J.Org.Chem., 35, 1241 (1970)
b) A.C.Cope, C.L.Stevens, F.A.Hochstein, J.Am.Chem.Soc., 72, 2510 (1950)

20) E.D.Weil, K.J.Smith, R.J.Gruber, J.Org.Chem., 31, 1669 (1966)

21) E.J.Corey, E.Block, J.Org.Chem., 31, 1663 (1966)

22) F.A.Lautenschläger, Can.J.Chem., 44, 2813 (1966)

23) F.A.Lautenschläger, J.Org.Chem., 31, 1679 (1966)

24) F.A.Lautenschläger, J.Org.Chem., 33, 2627 (1968)

25) W.H.Mueller, P.E.Butler, J.Am.Chem.Soc., 88, 2866 (1966)

26) P.Binger, S.Arora, Synthesis, 801 (1974)

27) P.Warner, R.La Rose, T.Schleis, Tetrahedron lett., 1409 (1974)

28) [illegible], J.Am.Chem.Soc., [illegible], [illegible] ([illegible])

29) J.T.Gragson, K.W.Greenlee, J.M.Derfer, D.E.Boord, J.Am.Chem.Soc., 75, 3344 (1953)

30) E.Giovannini, H.Wegmüller, Helv.Chim.Acta, 41, 933 (1958)

31) E.Vogel, W.Wiedemann, H.D.Roth, J.Eimer, H.Günther, Liebigs Ann.Chem., 759, 1 (1972)

32) L.A.Paquette, E.Chamot, A.R.Brown, J.Am.Chem.Soc., 102, 637 (1980)

33) P.Warner, S.L.Lu, J.Org.Chem., 41, 1459 (1976)

34) G.Siepert, persönliche Mitteilung

35) W.R.Moore, S.S.Hall, C.Largman, Tetrahedron Lett., 4353 (1969)

36) H.C.Brown, N.R.Ayyangar, G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc., 86, 397 (1964)

37) K.B.Becker, A.F.Boschung, C.A.Grob, Helv.Chim.Acta, 56, 2733 (1973)

38) Ch.D.Hurd, R.N.Meinert, L.U.Spence, J.Am.Chem.Soc., 52, 1138 (1930)

39) Th.Schmidt, Dissertation, Bochum 1972

40) H.Eyring, J.Chem.Phys., 3, 107 (1953)

41) G.B.Kistiakowsky, W.R.Smith, J.Chem.Soc., 58, 766 (1936)

42) K.J.Laidler, L.F.Loucks, "Comprehensive Chemical Kinetics", Bd.5, S.28ff, Elsevier, Amsterdam 1972

43) J.E.Douglas, B.S.Rabinovitch, F.S.Looney, J.Chem.Phys., 23, 315 (1955)

44) M.C.Flowers, H.M.Frey, J.Chem.Phys., 50, 2805 (1969)

45) B.S.Rabinovitch, K.W.Michel, J.Am.Chem.Soc., 81, 5065 (1959)

46) R.B.Cundall, T.F.Palmer, Trans.Faraday Soc., 57, 1936 (1961)

47) G.B.Kistiakowsky, W.R.Smith, J.Am.Chem.Soc., 58, 2428 (1936)

48) S.W.Benson, "Thermochemical Kinetics", John Wiley & Sons, New York 1968

49) H.M.Frey, A.M.Lamont, R.Walsh, Chem.Comm., 1583 (1970)

50) W.v.E.Doering, G.H.Beasley, Tetrahedron, 29, 2231 (1973)

51) W.R.Roth, G.Ruf, Ph.W.Ford, Chem.Ber., 107, 48 (1974)

52) W.R.Roth, H.-D.Exner, Chem.Ber., 109, 1158 (1976)

53) K.Bertsch, M.A.Rahman, J.C.Jochims, Chem.Ber., 112, 567 (1979)

54) K.Bertsch, G.Karich, J.C.Jochims, Chem.Ber., 110, 3304 (1977)

55) H.M.Walborsky, J.-C.Chen, J.Am.Chem.Soc., 93, 671 (1971)

56) R.Seeger, R.Krishnan, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 99, 7103 (1977)

57) Y.Gousty, R.Martin, M.Niclause, J.Chim.Phys., 72, 194 (1975)

58) W.M.Marley, P.M.Jeffers, J.Phys.Chem., 79, 2085 (1975)

59) S.W.Benson, K.W.Egger, D.M.Golden, J.Am.Chem.Soc., 87, 468 (1965)

60) V.Staemmler, R.Jaquet, in Vorbereitung

61) J.Fleming, E.Wildsmith, Chem.Comm., 223 (1970)

62) a) P.J.Stang, Chem.Rev., 78, 383 (1978)
b) C.E.Dykstra, H.J.Schaefer, J.Am.Chem.Soc., 100, 1378 (1978)
c) W.Thiel, J.Am.Chem.Soc., 103, 1425 (1981)

63) a) E.de Cleur, Dissertation, Köln 1969
b) G.Jabs, Dissertation, Köln 1971

64) U.H.Brinker, Dissertation, Köln 1973

65) E.Mueller, Tetrahedron Lett., 1835 (1974)

66) E.Vogel, F.Weyres, H.Lepper, V.Rautenstrauch, Angew.Chem., 78, 754 (1966)

67) F.Weyres, Dissertation, Köln 1966

68) A.C.Cope, E.R.Trumbull, Organic Reactions, 11, 317 (1960)

69) W.Kirmse, "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge", Verlag Chemie, Weinheim 1969

70) V.Rautenstrauch, H.J.Scholl, E.Vogel, Angew.Chem., 80, 278 (1968)

71) B.Atkinson, D.McKeagan, Chem.Comm., 189 (1966)

72) J.M.Birchall, R.N.Haszeldine, D.W.Roberts, Chem.Comm., 287 (1967)

73) R.A.Mitsch, E.W.Neuvar, J.Phys.Chem., 70, 546 (1966)

74) R.N.Haszeldine, J.G.Speight, Chem.Comm., 995 (1967)

75) J.M.Birchall, R.N.Haszeldine, D.W.Roberts, J.Chem.Soc. Perkins I, 1071 (1973)

76) F.P.Herbert, J.A.Kerr, A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc., 5710 (1965)

77) E.D.Quero, J.C.Ferrero, E.H.Staricco, Int.J.Chem.Kinet., 9, 339 (1977)

78) J.C.Ferrero, E.H.Staricco, Int.J.Chem.Kinet., 11, 1287 (1979)

79) W.R.Dolbier, Jr., H.O.Enoch, J.Am.Chem.Soc., 99, 4532 (1977)

80) W.R.Dolbier, Jr., S.F.Sellers, B.H.Al-Sader, T.H.Fielder, Jr., J.Am.Chem.Soc., 103, 715 (1981)

81) U.Heep, Dissertation, Karlsruhe 1968

82) H.J.Scholl, Dissertation, Köln 1969

83) A.P.Ter Borg, E.Razenberg, H.Kloosterziel, Recueil Trav. chim.Pays-Bas, 85, 774 (1966)

84) R.W.Hoffman, J.Schneider, Tetrahedron Lett., 4347 (1967)

85) R.K.Brinton, J.Phys.Chem., 72, 321 (1968)

86) J.C.Gilbert, J.R.Butler, J.Am.Chem.Soc., 92, 7492 (1970)

87) A.K.Dhingra, R.D.Koob, J.Phys.Chem., 73, 4490 (1969)

88) G.W.Griffin, Angew.Chem., 83, 603 (1971)

89) J.M.Davis, W.A.Goddard, III, L.B.Harding, J.Am.Chem.Soc., 99, 2919 (1977)

90) C.Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen I", S.193, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979

91) API, 44 Tables, Select.Vol. VI

92) JANAF Thermochemical Tables, 2.Ausgabe, U.S.Department of Commerce, Washington 1971

93) C.Wentrup, Tetrahedron, 30, 1301 (1974)

94) W.J.Hehre, J.A.Pople, E.Wasserman, J.Am.Chem.Soc., 98, 4378 (1976)

95) I.-D.Kushina, V.U.Shevchuk, CA: 82, (1975) 30726b

96) P.J.Stang, M.G.Mangum, J.Am.Chem.Soc., 97, 1459 (1975)

97) R.W.Fessenden, R.H.Schuler, J.Chem.Phys., 39, 2147 (1963)

98) E.Vogel, Pure and Appl.Chem., 20, 237 (1969)

99) H.Kollmar, J.Am.Chem.Soc., 101, 4832 (1979)

100) H.Günther, H.Schmickler, W.Bremser, F.A.Straube, E.Vogel, Angew.Chem., 85, 585 (1973)

101) A.J.Hill, F.Tyson, J.Am.Chem.Soc., 50, 174 (1928)

102) G.Zweifel, K.Nagase, H.C.Brown, J.Am.Chem.Soc., 84, 188 (1962)

103) D.Kaufmann, A.de Meijere, Tetrahedron Lett., 783 (1979)

104) G.L.Squires, "Meßergebnisse und ihre Auswertung", De Gruyter, Berlin 1971

105) W.Grimme, L.Schuhmachers, W.R.Roth, R.Breuckmann, Chem. Ber., im Druck

L E B E N S L A U F

1953	25. Juli, geb. als erstes von zwei Kindern des Ing.-grad. für Maschinenwesen Heinrich Meier und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Gebauer in Essen
1960 - 1964	Besuch der Volksschule in Essen
1964 - 1972	Besuch des Humboldt-Gymnasiums in Essen
1972	15. Mai, Abitur
1972	Wintersemester, Immatrikulation an der Ruhr - Universität Bochum in der Fachrichtung Chemie
1974	Wintersemester, Diplom-Vorprüfung in Chemie
1976	22. Dezember, Erlangung des akad. Grads Dipl.-Chem. nach Ablegung der Diplom-Hauptprüfung in Chemie und Durchführung der Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie I der Ruhr - Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof.Dr. W.R.Roth
1977 - 1981	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr - Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof.Dr. W.R.Roth